



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIX
ВЫП. I(68)
Декабрь 1982

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIX
ВЫП. I(68)
Декабрь 1982

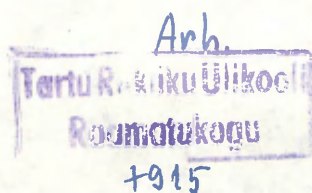
ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.Пальм (отв.редактор)

А.Тальвик

И.Коппель



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА
КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ α -ОКСИЕЙ ОЛЕФИНОВ С ГАЛОИДНЫМИ
АНИОНАМИ. I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИ-
РА С ТЕТРАЭТИЛАММОНИЕМ ХЛОРИСТЫМ, БРОМИСТЫМ И ИО-
ДИСТЫМ

Б.Л.Воробьев, А.Я.Сморodinский

Всесоюзный научно-исследовательский институт неф-
техимических процессов - "ВНИИНЕФТЕХИМ", Ленинград,
Железнодорожный проспект, 40.

Поступило

16 ноября 1981 г.

Исследована кинетика реакций фенилглицидилового
эфира с галоидными анионами в пропиленкарбонате
в присутствии протондонорных соединений: фенола,
этандиола и бутанола-1. Обсуждено влияние специ-
фической сольватации реагентов на скорость проте-
кания реакций. Определена связь между кислотностью
протондонорных соединений и константой скорости
в зависимости от реагирующего аниона.

Исследованию кинетики реакций α -оксидов олефинов посвя-
щено большое количество статей и обзоров. Однако, практиче-
ски во всех работах исследовалось взаимодействие оксидов с
различными соединениями в протонных растворителях, т.е.
взаимодействие сольватированных, за счет образования во-
дородных связей, форм. На основании этих работ делались вы-
воды об относительной реакционной способности различных
комплексов оксидов олефинов с гидроксилсодержащими соедине-
ниями. Оценить реакционную способность этих комплексов по
сравнению с несольватированной оксидом не представлялось воз-
можным.

В настоящей работе сделана такая попытка.

В качестве модельной нами была выбрана реакция окиси с

галоидными анионами. Выбор обусловлен возможностью проведения этой реакции как в апротонном растворителе (пропиленкарбонате), так и в условиях специфической сольватации реагентов (растворитель пропиленкарбонат, содержащий примеси протонодонорных соединений).

Исходные вещества и растворители

Фенилглицидиловый эфир. Товарный продукт марки "ч" очищали двойной перегонкой в вакууме. Содержание основного вещества в очищенном образце не менее 99,5%.

Тетраэтиламмоний хлористый, бромистый и иодистый марки "ч" применяли без дополнительной очистки. Содержание основного вещества не менее 99,4%.

Пропиленкарбонат, синтезированный из окиси пропилена и двуокиси углерода, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Содержание воды в пропиленкарбонате, определенное методом Фишера, не превышало 0,03 масс. %.

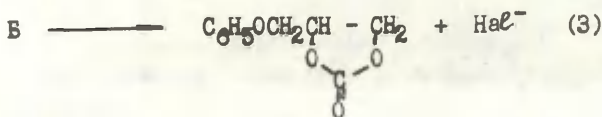
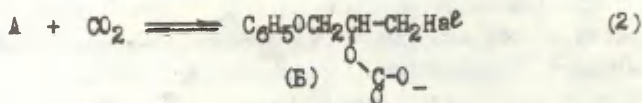
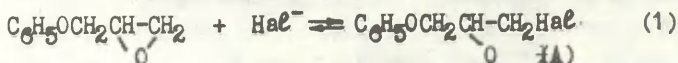
Фенол марки "ч" применяли без дополнительной очистки.

Этандиол и бутанол-1 дважды перегоняли.

Методика проведения экспериментов

Исследование реакционной способности системы окись олефина-анном осуществлялось манометрическим методом по поглощению двуокиси углерода, описанным в работе¹.

В этом случае в реакционной смеси протекает реакция, приводящая к образованию циклического карбоната:



Ранее было показано, что в пропиленкарбонате при использовании манометрической методики исследования кинетики, вышеописанные реакции являются необратимыми и лимитирующей стадией является стадия (1). Таким образом, экспериментальная константа скорости равна константе скорости реакции окиса с анионом, т.е. константе скорости интересующей нас реакции. Для доказательства сохранения лимитирующей стадии при осуществлении реакции в присутствии протонодонорных соединений были поставлены эксперименты с контролем текущей концентрации аниона. Очевидно, текущая концентрация аниона равна начальной только при условии лимита на стадии (1). Полученные результаты приведены в табл.1.

Таблица 1

Значения текущей концентрации аниона при взаимодействии ФГЭ с анионами хлора, брома и иода в ПК, содержащем протонодонорные примеси^{х)}.

Температура 109,6°C, начальные концентрации:

ФГЭ 0,520 моль.л⁻¹, этандиола и бутанола-1 0,750 моль.л⁻¹, фенола 0,490 моль.л⁻¹.

τ мин	анион хлора			анион брома			анион иода
	фенол	этандиол	бутанол-1	фенол	этандиол	бутанол-1	
0	0,0417	0,0340	0,0360	0,0420	0,0406	0,0400	0,0420
20		0,0345		0,0407			
30	0,0274		0,0360	0,0407			
60	0,0302	0,0340		0,0418	0,0402	0,0385	0,0415
110	0,0330	0,0343	0,0350		0,0410		0,0418
120				0,0396		0,0390	0,0414

^{х)} ФГЭ-фенилглицидиловый эфир, ПК-пропиленкарбонат.

Конверсия ФГЭ за 110 мин в зависимости от протонодонорного соединения и реагирующего аниона составляла 36-80%.

Анализ табличных данных свидетельствует о сохранении лимита скорости на стадии (1). Исключение составляет реакция ФГЭ с анионом хлора в присутствии фенола. В этом случае либо меняется лимитирующая стадия, либо скорости протекания всех стадий становятся соизмеримыми.

В условиях проведения экспериментов расходом ФГЭ в результате его взаимодействия с протонодонорным соединением можно пренебречь, так как степень конверсии ФГЭ по этому направлению составляет максимально до 10% от суммарной конверсии.

На основании вышеизложенного, а также с учетом результатов полученных в работе², скорость взаимодействия фенилглицидилового эфира с анионами в пропиленкарбонате, содержащем протонодонорные примеси описывается уравнением первого порядка (4)

$$\frac{d[\text{ФГЭ}]}{d\tau} = k_{\text{эксп.}} [\text{ФГЭ}] \quad (4)$$

В табл. 2-3 для примера приведены значения $k_{\text{эксп.}}$ реакций ФГЭ с анионами в пропиленкарбонате в зависимости от степени конверсии ФГЭ.

Таблица 2

Значения $k_{\text{эксп.}}$ реакции ФГЭ с C_2H_5^- в ПК, содержащем 0,760 моль.л⁻¹ этандиола

τ , мин	Конверсия ФГЭ, %	$k_{\text{эксп.}} \cdot 10^3$, мин ⁻¹
28	15,0	5,80
50	24,8	5,75
88	40,0	5,80

среднее 5,78

Температура 109,6°C
Начальные концентрации:
ФГЭ 0,520 моль.л⁻¹,
(C₂H₅)₄NCl 0,0416 моль.л⁻¹.

Таблица 3

Значения $k_{\text{эксп.}}$ реакции ФГЭ с Bz^- в ПК, содержащем 0,246 моль.л⁻¹ фенола

τ , мин	Конверсия ФГЭ, %	$k_{\text{эксп.}} \cdot 10^3$, мин ⁻¹
7	15,8	24,7
10	22,1	25,4
20	39,0	24,8

среднее 25,0

Температура 109,6°C
Начальные концентрации:
ФГЭ 0,520 моль.л⁻¹,
(C₂H₅)₄NBz 0,0428 моль.л⁻¹.

В табл.4-6 и на рис.1-3 представлены зависимости констант скорости реакций ФГЭ с анионами от концентрации протонодонорного вещества в пропиленкарбонате. Сложный характер рассматриваемых зависимостей обусловлен следующим.

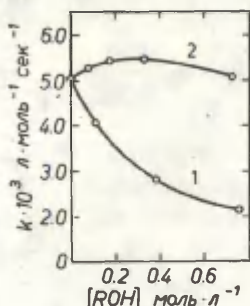


Рис.1 Зависимость константы скорости реакции ФГЭ с анионом хлора в ПК от концентрации этандиола (1) и бутанола-1 (2) при 109,6°C. Начальные концентрации: ФГЭ 0,520 моль·л⁻¹, (C₂H₅)₄NCl 0,0420-0,0480 моль·л⁻¹.

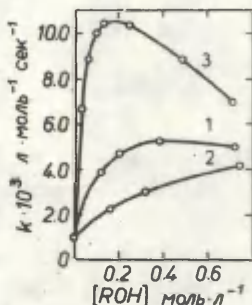


Рис.2 Зависимость константы скорости реакции ФГЭ с анионом брома в ПК от концентрации этандиола (1), бутанола-1 (2) и фенола (3) при 109,6°C. Начальные концентрации ФГЭ 0,520 моль·л⁻¹, (C₂H₅)₄NBr 0,0410-0,0425 моль·л⁻¹.

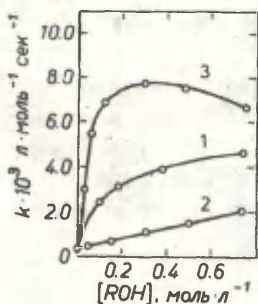
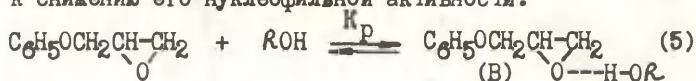


Рис.3 Зависимость константы скорости реакции ФГЭ с анионом иода в ПК от концентрации этандиола (1), бутанола-1 (2) и фенола (3) при 109,6°C. Начальные концентрации: ФГЭ 0,520 моль·л⁻¹, (C₂H₅)₄NI 0,0420-0,0455 моль·л⁻¹.

При добавлении к апротонному пропиленкарбонату протонодонорных соединений происходит специфическая сольватация реагентов - фенилглицидилового эфира и аниона. Известно³, что сольватированная за счет образования водородных связей окись олефина (комплекс В) более реакционноспособна по сравнению с несольватированной формой, из-за ослабления С-О связи окисного цикла. С другой стороны, сольватация аниона приводит к снижению его нуклеофильной активности.



Суммарное проявление этих двух эффектов определяет характер зависимости константы скорости от концентрации протонодонорного соединения в пропиленкарбонате. Можно было предположить, что сольватация аниона хлора вносит наибольший вклад, а сольватация аниона иода наименьший в суммарный эффект.

Полученные зависимости (рис.1-3) подтверждают такое предположение. Так реакции фенилглицидилового эфира с анионами брома и иода ускоряются при добавлении к апротонному пропиленкарбонату протонодонорных соединений этандиола и бутанола-1 во всем исследованном интервале концентраций последних и фенола в интервале концентраций 0-1 0,2 моль.л⁻¹. При этом, активирующее воздействие протонодонорного соединения проявляется в большей степени при взаимодействии фенилглицидилового эфира с анионом иода. Следовательно, для этих реакций в области небольших концентраций протонодонорных соединений определяющее влияние на изменение константы скорости оказывает специфическая сольватация фенилглицидилового эфира. Константа скорости и кислотность протонной добавки изменяются симбатно.

Обратная картина наблюдается при взаимодействии фенилглицидилового эфира с анионом хлора. В этом случае взаимодействия главным фактором выступает сольватация аниона, приводящая к снижению скорости реакции с увеличением концентрации протонодонорного соединения. Увеличение кислотности последнего приводит к уменьшению константы скорости.

Таблица 4

Константы скорости реакции фенилглицидилового эфира с тетраэтиламмонием хлористым в пропиленкарбонате при $109,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации протонодонного соединения.

k - л.моль⁻¹.сек⁻¹

[этандиол] моль.л ⁻¹	0	0,109	0,380	0,755
$k \cdot 10^3$	$5,0 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,15$	$2,2 \pm 0,15$

[бутанол-1] моль.л ⁻¹	0	0,0815	0,176	0,329	0,720
$k \cdot 10^3$	$5,0 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,2$

Таблица 5

Константы скорости реакции фенилглицидилового эфира с тетраэтиламмонием бромистым в пропиленкарбонате при $109,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации протонодонного соединения.

k - л.моль⁻¹.сек⁻¹

[этандиол] моль.л ⁻¹	0	0,118	0,198	0,380	0,722
$k \cdot 10^3$	$0,95 \pm 0,03$	$3,9 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$

[бутанол-1] моль.л ⁻¹	0	0,157	0,312	0,748
$k \cdot 10^3$	$0,95 \pm 0,03$	$2,3 \pm 0,15$	$3,0 \pm 0,15$	$4,2 \pm 0,2$

[Фенол] моль.л ⁻¹	0,0327	0,0625	0,0940	0,131	0,246
$k \cdot 10^3$	$6,7 \pm 0,3$	$8,9 \pm 0,3$	$10,0 \pm 0,4$	$10,5 \pm 0,4$	$10,4 \pm 0,4$

0,485	0,705
$8,9 \pm 0,3$	$7,9 \pm 0,3$

Таблица 6

Константы скорости реакции фенилглицидилового эфира с тетраэтиламмонием иодистым в пропиленкарбонате при $109,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации протонодонного соединения.

k - л.моль $^{-1}$.сек $^{-1}$

$[\text{этандиол}]$ моль.л $^{-1}$	0	0,100	0,185	0,362	0,742
$k \cdot 10^3$	$0,36 \pm 0,02$	$2,4 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,2$

$[\text{бутанол-1}]$ моль.л $^{-1}$	0,050	0,156	0,308	0,500	0,746
$k \cdot 10^3$	$0,45 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,04$	$1,1 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$

$[\text{фенол}]$ моль.л $^{-1}$	0,030	0,062	0,124	0,300	0,463	0,750
$k \cdot 10^3$	$3,0 \pm 0,15$	$5,5 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,4$

$$k = \frac{k_{\text{эксп.}}}{[\text{анион}]}$$

Литература

1. Шапиро А.Л., Любовский И.С., Романова В.И., Левин С.З. ЖОРХ, 1970, т.6, с.1366-1371.
2. Воробьев Б.Л., Скоп В.И., Шапиро А.Л. Реакц. способн. орган. соедин., 1977, т.14, вып.4(52), с.460-468.
3. Окись этилена. Под ред. П.В. Зимакова и О.Н. Дымента. Москва, "Химия", 1967, 317с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА
КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ α -ОКИСЕЙ ОЛЕФИНОВ С ГАЛОИДНЫМИ
АНИОНАМИ. 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИ-
РА И ЭПИХЛОРИДРИНА С ТЕТРАЭТИЛАММОНИЕМ ХЛОРИСТЫМ,
БРОМИСТЫМ И ИОДИСТЫМ

Б.Л. Воробьев, А.Я. Смородинский

Всесоюзный научно-исследовательский институт
нефтехимических процессов-"ВНИИНЕФТЕХИМ",
Ленинград, Железнодорожный проспект, 40.

Поступило 16 ноября 1981 г.

Исследована кинетика реакций аллилглицидилового
эфира и эпихлоргидрина с галоидными анионами в про-
пиленкарбонате в присутствии протонодонорных соеди-
нений: одно- и двухосновных спиртов и фенола. Обсуж-
дено влияние на реакционную способность системы
окись олефина-анион структуры окиси, кислотности
протонодонорных соединений и реагирующего аниона.

В продолжение исследований влияния специфической сольва-
тации на реакционную способность системы окись олефина-анион,¹
в настоящей работе исследуется кинетика реакций аллилглици-
дилового эфира и эпихлоргидрина с галоидными анионами в апро-
тонном пропиленкарбонате, содержащем примеси различных прото-
нодонорных соединений.

Методика проведения эксперимента, очистки реагентов и раст-
ворителей подробно описаны в работе¹. Нами также было показано,
что используемая методика не может применяться при взаимодейст-
вии аллилглицидилового эфира (АГЭ) и эпихлоргидрина (ЭХГ) с
анионом хлора в пропиленкарбонате в присутствии фенола.

Методика проведения экспериментов обеспечивает постоянство
концентрации аниона в растворе (равна исходной концентрации)
и, следовательно, экспериментальная константа скорости рассчиты-
вается по уравнению первого порядка. Константы скорости при-

Таблица 1

Константы скорости реакции аллилглицидилового эфира с тетраэтиламмонием хлористым в пропиленкарбонате при $130,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации протонодонорного соединения.

k - л.моль $^{-1}$.сек $^{-1}$

[этандиол] моль.л $^{-1}$	0	0,0975	0,193	0,300	0,384	0,750
$k \cdot 10^3$	$5,3 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$

[бутанол-1] моль.л $^{-1}$	0,0820	0,200	0,318	0,500	0,616	0,750
$k \cdot 10^3$	$5,7 \pm 0,3$	$6,3 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,4$	$6,9 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,4$

Таблица 2

Константы скорости реакции аллилглицидилового эфира с тетраэтиламмонием бромистым в пропиленкарбонате при $130,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации протонодонорного соединения.

k - л.моль $^{-1}$.сек $^{-1}$

[бутанол-1] моль.л $^{-1}$	0	0,161	0,318	0,616	0,750
$k \cdot 10^3$	$0,82 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,15$	$3,1 \pm 0,2$

[этандиол] моль.л $^{-1}$	0,0975	0,193	0,420	0,500	0,750
$k \cdot 10^3$	$4,2 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,3$

[фенол] моль.л $^{-1}$	0,0644	0,127	0,247	0,350	0,493	0,740
$k \cdot 10^3$	$10,2 \pm 0,6$	$11,5 \pm 0,7$	$11,1 \pm 0,7$	$10,0 \pm 0,6$	$7,9 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,5$

Таблица 3

Константы скорости реакции аллилглицидилового эфира с тетраэтиламмонием иодистым в пропиленкарбонате при $130,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации протонодonorного соединения.

k - л.моль⁻¹.сек⁻¹

[бутанол-1] моль.л ⁻¹	0	0,176	0,319	0,616	0,750
$k \cdot 10^3$	$0,26 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,05$	$1,05 \pm 0,06$	$1,10 \pm 0,06$

[этандиол] моль.л ⁻¹	0,0975	0,193	0,384	0,750
$k \cdot 10^3$	$2,3 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$

[фенол] моль.л ⁻¹	0,0800	0,127	0,200	0,318	0,493	0,750
$k \cdot 10^3$	$4,0 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,3$	$7,2 \pm 0,4$	$7,5 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,3$

Таблица 4

Константы скорости реакции эпихлоргидрина с тетраэтиламмонием хлористым в пропиленкарбонате при $90,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации протонодonorного соединения.

k - л.моль⁻¹.сек⁻¹

[бутанол-1] моль.л ⁻¹	0	0,161	0,318	0,616	0,760
$k \cdot 10^3$	$4,5 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$

[этандиол] моль.л ⁻¹	0,0485	0,0975	0,193	0,384	0,746
$k \cdot 10^3$	$3,5 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$

[пропандиол-1,2] моль.л ⁻¹	0,0795	0,159	0,310	0,605	0,750
$k \cdot 10^3$	$3,1 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$

[пропанол-1] моль.л ⁻¹	0,0505	0,198	0,394	0,760
$k \cdot 10^3$	$4,3 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$

(продолжение табл.4)

[пропанол-2] моль.л ⁻¹	0,200	0,394	0,550	0,760
k.10 ³	4,3±0,2	4,1±0,2	4,0±0,2	3,9±0,2

Таблица 5

Константы скорости реакции эпихлоргидрина с тетраэтил-
аммонием бромистым в пропиленкарбонате при 90,0±0,1°C
в зависимости от концентрации протонодонорного соеди-
нения.

k-л.моль⁻¹.сек⁻¹

[бутанол-1] моль.л ⁻¹	0	0,0820	0,161	0,318	0,616	0,750
k.10 ³	1,97±0,08	2,5±0,1	2,7±0,1	3,1±0,1	3,6±0,1	3,7±0,1

[этанол] моль.л ⁻¹	0,0485	0,0975	0,193	0,384	0,746
k.10 ³	2,6±0,1	3,0±0,1	3,2±0,1	3,0±0,1	2,5±0,1

[пропанол-1,2] моль.л ⁻¹	0,0795	0,159	0,310	0,605	0,750
k.10 ³	2,9±0,1	3,1±0,1	3,3±0,1	3,3±0,1	3,2±0,1

[фенол] моль.л ⁻¹	0,0322	0,0644	0,127	0,247	0,493	0,750
k.10 ³	4,4±0,2	5,3±0,2	5,6±0,2	5,5±0,2	3,9±0,1	3,3±0,1

[спирт] моль.л ⁻¹	0,101	0,198	0,394	0,760
k.10 ³ (пропанол-1)	2,7±0,1	3,1±0,1	3,5±0,1	3,8±0,1
k.10 ³ (пропанол-2)	2,4±0,1	2,7±0,1	3,1±0,1	3,5±0,1

Таблица 6

Константы скорости реакции эпихлоргидрина с тетраэтил-
аммонием иодистым в пропиленкарбонате при 90,0±0,1°C
в зависимости от концентрации протонодонорного соеди-
нения.

k-л.моль⁻¹.сек⁻¹

[бутанол-1] моль.л ⁻¹	0	0,0815	0,161	0,318	0,750
k.10 ³	0,85±0,03	1,20±0,05	1,48±0,05	1,84±0,07	2,3±0,1

(продолжение табл.6)

[Бтандиол] моль.л ⁻¹	0,0485	0,0975	0,193	0,384	0,746
$k \cdot 10^3$	$1,60 \pm 0,06$	$1,87 \pm 0,07$	$2,15 \pm 0,09$	$2,32 \pm 0,09$	$2,4 \pm 0,1$

[пропандиол-1,2] моль.л ⁻¹	0,0795	0,159	0,310	0,750
$k \cdot 10^3$	$1,95 \pm 0,08$	$2,26 \pm 0,09$	$2,4 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$

[фенол] моль.л ⁻¹	0,0644	0,120	0,247	0,493	0,750
$k \cdot 10^3$	$3,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$

[пропанол-2] моль.л ⁻¹	0,107	0,208	0,408	0,760
$k \cdot 10^3$	$1,16 \pm 0,04$	$1,42 \pm 0,06$	$1,70 \pm 0,07$	$2,01 \pm 0,08$

[пропанол-1] моль.л ⁻¹	0,198	0,405	0,760
$k \cdot 10^3$	$1,45 \pm 0,06$	$1,83 \pm 0,07$	$2,18 \pm 0,09$

$$k = \frac{k_{\text{эксп.}}}{[\text{анион}]}$$

веденные в таблицах 1-6 и на рисунках представляют собой частное от деления экспериментальной константы на концентрацию реагирующего аниона.

Характер рассматриваемых зависимостей определяется вкладом специфической сольватации окиси олефина (ускоряет взаимодействие²) и аниона (замедляет взаимодействие) в суммарный эффект сольватации. Анализ зависимостей, представленных на рис.1-3 позволяет сделать вывод, что при взаимодействии ЭХГ с анионом хлора определяющий вклад в суммарный эффект сольватации вносит специфическая сольватация аниона. При этом между кислотностью протонодонорных соединений и величиной константы скорости имеется антибатная зависимость. В системе окись олефина-анион иода определяющее влияние на скорость взаимодействия оказывает специфическая сольватация окиси. Для реакции ЭХГ с анионом брома получен промежуточный результат, при-

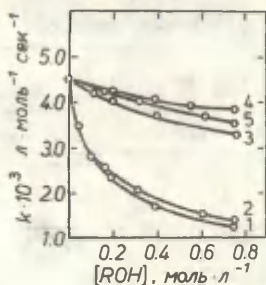


Рис.1 Зависимость константы скорости реакции эпихлоргидрина с анионом хлора в пропиленкарбонате от концентрации этандиола (1), пропандиола-1,2 (2), пропанола-1 (3), пропанола-2 (4) и бутанола-1 (5) при 90,0°C.

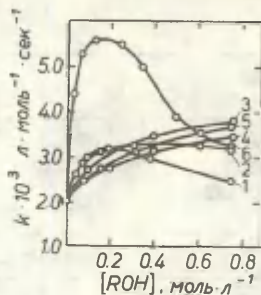


Рис.2 Зависимость константы скорости реакции эпихлоргидрина с анионом брома в пропиленкарбонате от концентрации этандиола (1), пропандиола-1,2 (2), пропанола-1 (3), пропанола-2 (4), бутанола-1 (5) и фенола (6) при 90,0°C.

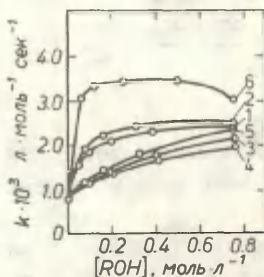


Рис.3 Зависимость константы скорости реакции эпихлоргидрина с анионом иода в пропиленкарбонате от концентрации этандиола (1), пропандиола-1,2 (2), пропанола-1 (3), пропанола-2 (4), бутанола-1 (5) и фенола (6) при 90,0°C.

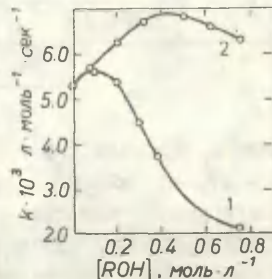


Рис.4 Зависимость константы скорости реакции аллилглицидилового эфира с анионом хлора в пропиленкарбонате от концентрации этандиола (1), бутанола-1 (2) при 130,2°C.

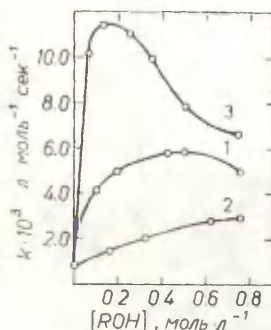


Рис.5. Зависимость константы скорости реакции аллилглицидилового эфира с анионом брома в пропиленкарбонате от концентрации этандиола(1), бутанола-1(2) и фенола(3) при 130,2°C.

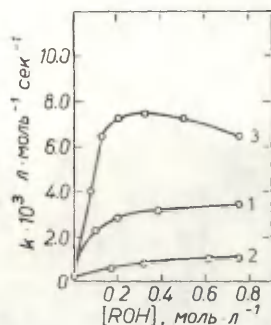


Рис.6. Зависимость константы скорости реакции аллилглицидилового эфира с анионом иода в пропиленкарбонате от концентрации этандиола(1), бутанола-1(2) и фенола(3) при 130,2°C.

чем зависимость между кислотностью протонодонорного соединения и величиной константы скорости во многом определяется концентрацией донора протонов.

Реакция аллилглицидилового эфира с анионами также весьма чувствительна к специфической сольватации реагентов. Характерной особенностью этой реакции по сравнению с реакцией эпихлоргидрина является существенно больший вклад сольватации АГЭ в суммарный эффект сольватации реагентов.

Полученные экспериментальные данные в настоящей работе, а также в работе¹, видимо, позволят нам расчетным путем определить реакционные способности сольватированных и несольватированных форм реагентов в рассматриваемом взаимодействии.

Литература

1. Воробьев Б.Л., Смородинский А.Я. Этот выпуск, с. 3.
2. Окись этилена. Под ред. П.В. Зимакова и О.Н. Дамента. Москва, "Химия", 1967, 317 с.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ S_N1 С ПОМОЩЬЮ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛОВ.

У1. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИОНИЗАЦИИ Ph_2CHBr В НИТРО-
БЕНЗОЛЕ И АЦЕТОНЕ. ПРИРОДА СОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ
ГЕТЕРОЛИЗЕ БЕНЗИДРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

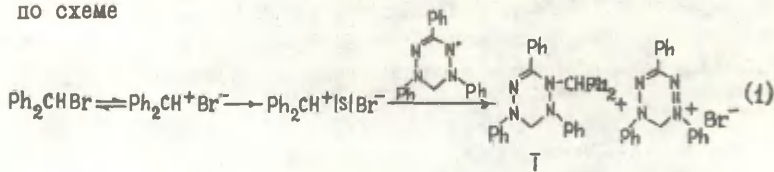
Э.А.Пономарева, Т.Л.Первяшко, Г.Ф.Дворко

Киевский политехнический институт,
Киев, Брест-Литовский проспект, 39

Поступило 8 июня 1962 г.

Скорость гетеролиза Ph_2CHBr в $PhNO_2$ и Me_2CO в присутствии трифенилвердазила, применяемого в качестве внутреннего индикатора, описывается уравнением $v = k[Ph_2CHBr]$. В $PhNO_2$ в присутствии добавок Et_4NClO_4 проявляется особый солевой эффект. В ацетоне Et_4NClO_4 не влияет на скорость реакции, добавки $LiClO_4$ повышают скорость, а $LiCl$ — снижают ее. Добавки дибензо-18-краун-6 не влияют на скорость гетеролиза Ph_2CHBr в CH_3CN в присутствии солей ($LiClO_4$, $LiBr$) и без них. Предполагается, что в лимитирующей стадии реакции происходит превращение контактной ионной пары в сольватно-разделенную. Дана обобщенная схема влияния солей на этот процесс.

Ранее¹⁻⁴ было показано, что Ph_2CHBr в растворе $MeCN$, $PhCN$ и 1,2-дихлорэтана реагирует с трифенилвердазилом (Vd^+) по схеме



В лимитирующей стадии происходит превращение контактной ионной пары (КИП) субстрата в сольватно-разделенную (СРИП), которая затем в быстрой реакции с Vd^+ образует замещенный тетразин I и трифенилвердазилий бромид (Vd^+Br^-). Скорость

реакции не зависит от концентрации Vd^+ и описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$-d[Vd^+]/2dt = d[Vd^+Br^-]/dt = k[Ph_2CHBr] \quad (2)$$

Продолжая исследование влияния растворителя на кинетические параметры этой реакции, мы изучили кинетику гетеролиза Ph_2CHBr в ацетоне и $PhNO_2$ в присутствии Vd^+ в качестве внутреннего индикатора. В обоих растворителях скорость реакции хорошо описывается уравнением (2). Условия и результаты кинетических опытов даны в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Кинетика ионизации Ph_2CHBr в нитробензоле в присутствии Vd^+

№ п/п	$[Ph_2CHBr] \cdot 10^2 M$	$[Vd^+] \cdot 10^4 M$	$^{\circ}C$	$10^8 k_a, c^{-1}$	$10^8 k_{cp}, c^{-1}$
1	6.77	1.38	25.0	4.21	4.13 ± 0.08
2	8.69	1.38		4.04	
3	6.33	1.27		6.50	
4	7.02	1.27	30.0	6.67	6.59 ± 0.09
5	6.13	1.35	35.5	11.9	11.0 ± 1.0
6	3.06	1.35		10.0	
7	6.04	1.40	37.5	13.4	13.5 ± 0.1
8	6.75	1.40		13.6	
9	5.83	1.73	43.1	19.2	19.6 ± 0.4
10	5.83	0.864		20.0	
11 ^{а)}	6.11	1.27	25.0	5.40	
12 ^{б)}	6.11	1.27		5.46	
13 ^{г)}	6.20	1.27		5.78	
14 ^{д)}	5.95	1.29		6.00	
15 ^{е)}	6.24	1.29		6.47	

а) Среднее из двух определений по расходу Vd^+

б) В присутствии $0.41 \cdot 10^{-2} M Et_4NCIO_4$

в) В присутствии $0.61 \cdot 10^{-2} M Et_4NCIO_4$

г) В присутствии $1.23 \cdot 10^{-2} M Et_4NCIO_4$

д) В присутствии $1.50 \cdot 10^{-2} M Et_4NCIO_4$

е) В присутствии $2.50 \cdot 10^{-2} M Et_4NCIO_4$

Добавки Et_4NClO_4 в растворе PhNO_2 повышают скорость реакции (табл. 1, оп. 11-15), наблюдается особый солевой эффект (рисунок, (а)). Это говорит о скоростьлимитирующем образовании СРИП субстрата^{2,5}. Первый участок кривой указывает на образование интермедиата с участием перхлората, а второй относится к проявлению обычного солевого эффекта. Экстраполяция последнего участка кривой на $[\text{Et}_4\text{NClO}_4] = 0$ дает максимальное значение особого солевого эффекта в отсутствие обычного солевого эффекта, $k_s^0 = 5.1 \cdot 10^{-8} \text{с}^{-1}$ — величина, в 1.2 раза превышающая значение константы скорости без добавок соли. Это означает², что образующийся при действии $\text{ClO}_4^- (\text{Et}_4\text{NClO}_4)$ на ЛИП ионный тройник ($\text{ClO}_4^- \text{Is} | \text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$) или квадруполь ($\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$, $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$) в 1.2 раза быстрее превращается в СРИП по сравнению с некатализированной реакцией $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^- \longrightarrow \text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Is} | \text{Br}^-$.

Величина θ в уравнении Уинштейна

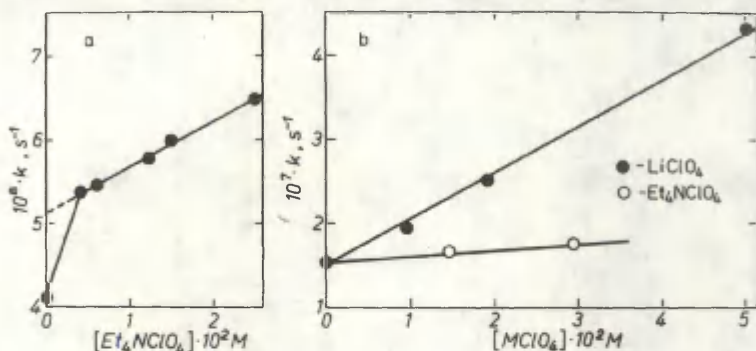
$$k_s = k_s^0(1 + \theta[\text{Et}_4\text{NClO}_4]) \quad (3)$$

для второго участка кривой (обычный солевой эффект, отражающий влияние концентрации Et_4NClO_4 на скорость превращения ионного тройника (квадруполь) в СРИП) равна 11. В MeCN (ϵ 37.5, Z 71.3), который заметно полярнее PhNO_2 (ϵ 34.5, Z 66.3), скорость гетеролиза Ph_2CHBr на ~ 1.5 порядка выше ($\lg k^{25} = -5.6$)¹. В этом растворителе также наблюдается особый солевой эффект Et_4NClO_4 , параметры которого ($k_s^0/k = 1.2$, $\theta = 8$, 25°C)² примерно такие же, как в PhNO_2 . В менее полярных PhCN (ϵ 25.2, Z 65.0) и дихлорэтано (ϵ 11.0, Z 63.5) особый солевой эффект Et_4NClO_4 выражен более четко — в PhCN $k_s^0/k = 2.0$, $\theta = 46$ (40.5°C)³, в дихлорэтано $k_s^0/k = 2.5$, $\theta = 21$ (*) (40.5°C)⁴. Это характерно как для особого⁵, так и для обычного⁶ солевых эффектов — они лучше проявляются в малополярных растворителях. При переходе от Et_4NClO_4 к LiClO_4 особый и обычный солевые эффекты становятся более интенсивными — в MeCN $k_s^0/k = 1.3$, $\theta = 22$; в PhCN $k_s^0/k = 7.0$, $\theta = 210$. В ацетоне (ϵ 20.5, Z 65.7), полярность которого близка к PhCN и заметно ниже полярности PhNO_2 и MeCN , добавки Et_4NClO_4 практически не влияют на скорость реакции (табл. 2,

*) вычислено из рис. 2 работы⁴

оп. 14,15; рисунок, (δ)) , а добавки LiClO_4 повышают скорость реакции, однако, особый солевой эффект не проявляется (табл.2, оп.11-13, рисунок, (δ)) .

Поскольку в MeCN , PhNO_2 , PhCN и дихлорэтано наблюдается особый солевой эффект перхлората, а на примере наиболее полярного из этих растворителей (MeCN) показано отсутствие со-



Влияние перхлоратов на скорость гетеролиза Ph_2CNBr в нитробензоле (а) и ацетоне (б)

левого эффекта закона действующих масс² (карбокатион не образуется), то есть все основания считать, что в лимитирующей стадии гетеролиза Ph_2CNBr в перечисленных растворителях происходит превращение КИП в СРИП. Это же относится, видимо, и к ацетону, который по полярности занимает среднее положение в указанной группе растворителей. Во всех этих случаях трифенилвердазил проявляет себя как тест на СРИП. Дополнительным подтверждением является проявление в присутствии вердазила отрицательного солевого эффекта LiCl (табл.2, оп.16), обусловленного снижением скорости образования СРИП². Таким образом, отсутствие особого солевого эффекта не может быть аргументом против промежуточного образования СРИП.

Кроме наших работ, особый солевой эффект для бензгидрильных систем наблюдали ранее в реакции обмена аниона в 4,4'-диметилдифенилметилтиоцианате в растворе Me_2CO (действие NaClO_4)⁷, при сольволизе бензгидрил-*n*-нитробензоата в водном ацетоне (NaN_3 , Bu_4NN_3)⁸ и при гидролизе Ph_2CHCl и

Таблица 2
Кинетика ионизации Ph_2CNBr в ацетоне в присутствии

№ п/п	$[\text{Ph}_2\text{CNBr}] \cdot 10^2 \text{M}$	$[\text{Vd}] \cdot 10^4 \text{M}$	°C	$10^7 k^a, \text{с}^{-1}$	$10^7 k_{\text{ср.}}, \text{с}^{-1}$
1	4.13	1.13	24.6	1.55	1.55 ± 0.01
2	4.13	2.25		1.54	
3	2.72	1.30	29.5	2.13	2.21 ± 0.08
4	1.36	1.30		2.29	
5	1.94	1.55	34.0	3.22	3.33 ± 0.11
6	2.07	1.55		3.44	
7	1.26	1.12	39.0	5.55	5.53 ± 0.03
8	0.948	1.38		5.50	
9	1.03	1.16	43.0	7.27	7.35 ± 0.08
10	0.806	1.16		7.43	
11 ^{б)}	3.92	1.90	25.0	1.93	
12 ^{в)}	2.10	1.90		2.52	
13 ^{г)}	1.96	1.30		4.36	
14 ^{д)}	2.93	1.53		1.67	
15 ^{е)}	2.93	1.53		1.75	
16 ^{ж)}	4.12	1.75		0.681	

а) Среднее из двух определений по расходу Vd .

б) В присутствии $0.95 \cdot 10^{-2} \text{M LiClO}_4$

в) В присутствии $1.90 \cdot 10^{-2} \text{M LiClO}_4$

г) В присутствии $5.02 \cdot 10^{-2} \text{M LiClO}_4$

д) В присутствии $1.46 \cdot 10^{-2} \text{M Et}_4\text{NClO}_4$

е) В присутствии $2.91 \cdot 10^{-2} \text{M Et}_4\text{NClO}_4$

ж) В присутствии $1.63 \cdot 10^{-2} \text{M LiCl}$

n-хлорбензгидрилхлорида в 80% ацетоне ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)⁹. В первых двух случаях, где эффект обусловлен действием аниона, он нечетко выражен, а в последнем связан с действием катиона, что не укладывается в рамки интерпретации Уинстейна. Леффе¹⁰ и Гордон¹¹ считают неприемлемыми интерпретации Уинстейна¹² и Ингольда¹³. Леффе вместе с этим отрицает саму концепцию двух различных по природе ионных пар, а Гордон считает, что особый солевой эффект является тестом на образование СРИП. Данненберг¹⁴ также отрицает существование СРИП как кинети-

чески независимой частицы. Он считает, что особый солевой эффект перхлората обусловлен тем, что ClO_4^- замещает молекулу растворителя, сольватирующую катионоидный интермедиат с тыла. В качестве доказательства этого он приводит то, что с увеличением концентрации перхлората при ацетоллизе циклогексилтозилата растет отношение замещение/элиминирование (результат стабилизации интермедиата) и относительный выход продукта замещения с сохраненной конфигурацией (затруднение атаки с тыла)¹⁵. Эти данные хорошо согласуются с нашей интерпретацией особого солевого эффекта², основанной на представлении о промежуточном образовании тройника $\text{ClO}_4^- \cdots | \text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$.

В табл. 3 приведены кинетические параметры гетеролиза Ph_2CHBr в PhNO_2 и Me_2CO в сопоставлении с аналогичными данными для $t\text{-BuBr}$ ^{16, 17}. Скорости гетеролиза Ph_2CHBr и $t\text{-BuBr}$, как и в других апротонных растворителях⁴, близки. При переходе от PhNO_2 к Me_2CO скорость гетеролиза Ph_2CHBr немного возрастает, а $t\text{-BuBr}$ — падает. Это, по-видимому, проявляется чувствительность Ph_2CHBr к электрофильному воздействию² енола ацетона (образование $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^- \cdots \rightarrow \text{HOC}(\text{Me}) = \text{CH}_2$). При переходе от $t\text{-BuBr}$ к Ph_2CHBr снижается как энтальпия, так и энтропия активации. Снижение энтальпии указывает на образование в случае Ph_2CHBr более устойчивого карбокатиона. Снижение энтропии обусловлено, видимо, тем, что гетеролиз $t\text{-BuBr}$ в апротонных растворителях лимитируется образованием КИП^{2, 4}, а для Ph_2CHBr требуется дополнительная координация в переходном состоянии молекулы растворителя, входящей в межонное пространство $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$ (образование СРИП)³.

В отличие от апротонных растворителей, гетеролиз бензгидрильных производных в полярных протонодонорных растворителях доходит до карбокатиона. На это указывает солевой эффект закона действующих масс^{5, 9, 13, 18}. В литературе высказывается мнение, что S_N1 -замещение в бензгидрильных производных в полярных апротонных растворителях (ДМФ¹⁹, Me_2CO ²⁰, MeCN ²¹, MeNO_2 ²² и др.²³) также идет через промежуточный карбокатион. Обычно это ничем не обоснованные предположения. Только для реакции мономолекулярного нуклеофильного замеще-

Таблица 3

Кинетические параметры мономолекулярного гетеролиза
 Ph_2CHBr и $t\text{-BuBr}$ в ацетоне и нитробензоле

Растворитель	Субстрат	$-\lg k_{25} (\text{с}^{-1})$	ΔH^\ddagger ккал/моль	$-\Delta S_{25}^\ddagger$ э.е.	ΔG_{25}^\ddagger ккал/моль
Me_2CO	Ph_2CHBr	6.82	15.8	36.9	26.8
	$t\text{-BuBr}$	7.13	19.5	28.5	27.2
PhNO_2	Ph_2CHBr	7.39	16.2	37.9	27.5
	$t\text{-BuBr}$	6.95	20.3	22.2	26.9

ния брома в Ph_2CHBr (действие Et_4NCl и различных аминов) в растворе MeNO_2 приводятся доводы, основанные на депрессии скорости в присутствии соли с общим ионом (Et_4NBr)²². Однако влияние солей с необщим ионом не было изучено (перхлорат не в счет, т.к. он всегда повышает скорость реакции). Мы показали², что в MeCN , который близок по полярности к MeNO_2 (ϵ 38.6, Z 71.2), скорость гетеролиза Ph_2CHBr снижается как в присутствии солей с общим, так и с необщим (Cl^- , J^- , NO_3^-) ионом. Это проявляется отрицательный солевой эффект, а не солевой эффект закона действующих масс. Следовательно, образование карбокатиона в MeNO_2 не доказано. В работе⁴ мы показали, что скорости образования КИП из $t\text{-BuBr}$ и СРИП из Ph_2CHBr близки. Это же мы наблюдаем в MeNO_2 : для $t\text{-BuBr}$ ²⁴ $\lg k_{25} (\text{с}^{-1}) = -5.4$, для Ph_2CHBr ²² $\lg k_{25} = -4.8$. Если бы гетеролиз Ph_2CHBr в MeNO_2 приводил к свободному карбокатиону, скорость этой реакции была бы значительно ниже скорости гетеролиза $t\text{-BuBr}$. Значит, в MeNO_2 , как и в других апротонных растворителях, лимитирует образование СРИП.

Для реакции превращения КИП в СРИП известны три различных солевых эффекта: общий, особый и отрицательный. Сейчас уже ясно, что все эти эффекты специфические. Действительно, они зависят от природы катиона^{7,9,20,26-29} аниона^{9,13,20,26-29}, растворителя^{18,26,27}, субстрата^{27,28} и температуры⁵. В.А.Пальм³⁰ обращает внимание на то, что солевой эффект сильно зависит от степени ионизации соли. Общий (обычный) солевой эффект часто рассматривают как солевой эффект ион-

ной силы^{5,12}, однако, неясно, как отделить этот эффект от специфического действия ионов и/или ионных пар. Отрицательный солевой эффект наблюдается, как правило, в водно-органических растворителях^{27-29,31,32}. Недавно его нашли¹⁸ при сольволизе *n,n'*-дихлорбензгидрилхлорида в смеси $\text{EtOH}-\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Этот эффект невелик ($\leq 30\%$), его объясняют снижением коэффициента активности субстрата. Мы показали^{2,3}, что в апротонных растворителях этот эффект значительно выше.

Интенсивность особого и обычного солевого эффекта, как правило, возрастает с уменьшением размера катиона^{2,3,5,7,9,25}. Это можно было бы объяснить увеличением степени ассоциации ионов соли, если считать, что ионные пары более активны³³. В настоящее время наиболее распространена та точка зрения, что ионы и ионные пары обладают одинаковой активностью^{7,34}. Этот вывод хорошо согласуется с тем фактом, что скорость реакции возрастает линейно с увеличением аналитической концентрации соли.

Увеличение активности соли с уменьшением размера катиона чаще всего объясняют повышением интенсивности электрофильного содействия гетеролизу^{7,25,35}. Известно, что реакции E1 и $\text{S}_{\text{N}}1$ очень чувствительны к электрофильному катализу^{5,35,36}, однако этот эффект для катионов щелочных металлов никогда не был доказан, а для аммониевых катионов он невозможен из-за их неспособности к координации с анионами. В³⁷ было показано, что ионы щелочных металлов не активируют гидролиз t-BuCl (скоростylimитирующее образование C_{RIP}^4). При обмене аниона в *n*-хлорбензгидрилхлориде в ацетоне²⁰ и сольволизе t-BuCl в $70\% \text{ MeOH}$ ³⁸ (скоростylimитирующее образование C_{RIP}^4) интенсивность солевого эффекта возрастала при переходе от Li^+ (Na^+) к $\text{Bu}_4\text{N}^+(\text{NH}_4^+)$. Таким образом, представление об электрофильном содействии мало пригодно для объяснения солевого эффекта катиона.

Повышение интенсивности особого и обычного солевого эффекта с уменьшением размера катиона и ее снижение в случае отрицательного солевого эффекта мы объяснили² образованием неактивных катионоидных тройников ($\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-|\text{S}| \text{M}^+$), устойчивость которых возрастает с увеличением размера катио-

на. Основанием для этого вывода послужил следующий факт. При гетеролизе Ph_2CHBr в MeCN интенсивность отрицательного солевого эффекта возрастает в ряду: LiBr (1.5) < Et_4NBr (1.9) < Et_4NJ (2.1) < Bu_4NJ (2.6) $\approx \text{Vd}^+\text{Br}^-$ (2.6) < N -бутилхинолиний иодид (3.4) – цифры в скобках показывают, во сколько раз уменьшается константа скорости при концентрации соли $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ при 25°C^*). Видно, что чем больше катион, тем сильнее эффект. Возможны два объяснения этой зависимости: электрофильное содействие гетеролизу, которое максимально для Li^+ , или образование неактивного тройника, устойчивость которого возрастает с увеличением размера катиона. Сопоставление цифр в приведенном ряду солей показывает, что при $[\text{Li}^+] = 2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ скорость гетеролиза Ph_2CHBr за счет каталитического эффекта Li^+ должна возрастать не меньше, чем в 2 раза. В² показано, что при $[\text{LiClO}_4] = 2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ скорость реакции практически не меняется, т.е. электрофильное содействие Li^+ отсутствует. Таким образом, специфический эффект катиона в нашем случае обусловлен образованием неактивных тройников с КИП субстрата.

Для подтверждения этого вывода мы поставили ряд опытов в присутствии дибензо-18-краун-6. Условия и результаты кинетических опытов собраны в табл.4. Видно, что добавки крауна (оп.2) не влияют на скорость реакции, определяемую по расходу Vd^+ , которая удовлетворительно совпадает с предыдущим определением² (последняя графа таблицы, оп.1). Добавки крауна в присутствии LiClO_4 (оп. 3 и 4), LiBr (оп. 5 и 6) практически не влияют на скорость реакции. Константа устойчивости комплекса Li^+ с дибензо-18-краун-6 в пропиленкарбонате при 25°C равна $\sim 2 \cdot 10^3$ л/моль³⁹. Если принять такую же величину для MeCN^{**} , то в наших опытах Li^+ должен на 50-85% связываться в комплекс. Этого достаточно для проявления эффекта.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: а) особый солевой эффект обусловлен действием ClO_4^- , б) отрицательный

* В этих условиях соли полностью диссоциируют².
~~из~~ В MeCN эта величина должна быть несколько выше³⁹, так как этот растворитель менее полярен и имеет более низкое донорное число (χ_{D} 14.1), чем пропиленкарбонат (ϵ 70.0, χ_{D} 72.5, χ_{N} 15.1)⁴⁰.

Таблица 4

Кинетика ионизации Ph_2CHBr в CH_3CN в присутствии солей
и дибензо-18-краун-6, 25°C

№ п/п	$[\text{Vd}^+]$ $\cdot 10^4 \text{M}$	$[\text{Ph}_2\text{CHBr}]$ $\cdot 10^3 \text{M}$	[краун] $\cdot 10^3 \text{M}$	Добавки соли		$10^6 \cdot k, \text{с}^{-1}$	$10^6 \cdot k^{\text{а)}, \text{с}^{-1}}$
				при- рода	$[\text{MX}] \cdot 10^3 \text{M}$		
1	0.980	6.90	—	—	—	2.68 ± 0.21	2.50
2	1.34	5.74	15.8	—	—	2.77 ± 0.05	—
3	1.26	6.65	4.90	LiClO_4	4.07	3.20 ± 0.18	3.25
4	1.36	4.90	21.0	LiClO_4	20.3	4.73 ± 0.15	4.60
5	1.14	7.41	0.832	LiBr	0.816	0.930 ± 0.021	0.900
6	1.41	7.24	1.67	LiBr	1.63	0.722 ± 0.04	0.700

а) Значения k без добавок краун-эфира, взяты из работы¹
и рис.2 работы².

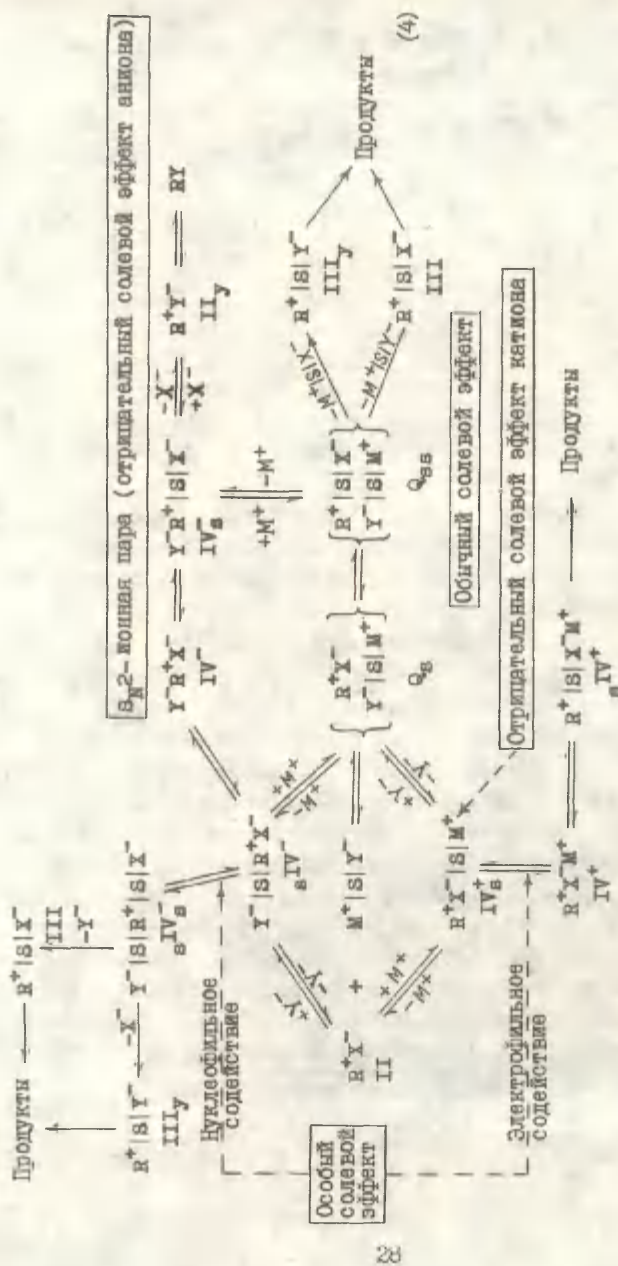
солевой эффект обусловлен в основном действием анионов солей,

в) величина эффекта катиона (ослабление особого солевого эффекта и усиление отрицательного солевого эффекта) возрастает с увеличением его размера.

Результаты этой и предыдущих наших работ^{1-4,41} и имеющиеся в литературе сведения о солевых эффектах для бензгидрильных систем можно обобщить при помощи схемы (4), отражающей влияние солей на превращение КИП в СРИП. Основной причиной обычного солевого эффекта является, по-видимому, образование квадруполя между КИП субстрата и СРИП соли (Q_s)^{*}. В этом квадруполе соль способствует дальнейшему разделению заряда в субстрате, приводя к образованию квадруполя, состоящего из двух СРИП (Q_{ss}). Такой квадруполь может распадаться с образованием СРИП Ш и Ш_y, которые затем быстро образуют продукты. Квадруполь Q_s может образовываться тремя путями — при взаимодействии КИП субстрата с ионной парой соли или путем последовательной ассоциации с ионами соли^{**} с промежуточным образованием катионоидных (IV_s^+) и анионоидных (IV_s^-)

^{*}) При высоких концентрациях соли возможен катализ более сложными агрегатами⁴².

^{**}) Не исключен пуш-пульный механизм катализа (образование $\text{Y}^-\text{SIR}^+\text{X}^-\text{SIR}^+\text{M}^+$).



Обобщенная схема солевых эффектов при превращении контактной ионной пары в сольвато-разделенную

тройников^{*}). Это объясняет, почему обычный солевой эффект линейно возрастает с увеличением аналитической концентрации соли.

Особый солевой эффект обусловлен нуклеофильным или электрофильным содействием соли гетеролизу субстрата. Особый солевой эффект катиона наблюдали⁹ при действии $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Эффект невелик, $k_s^0/k = 1.3$. $\text{Co}(\text{II})$ является относительно сильным комплексообразователем^{35,44}. По сравнению с ним константы устойчивости комплексов Li^+ на много порядков ниже⁴⁵. Это объясняет, почему Li^+ не способен к электрофильному содействию гетеролиза бензгидрильных производных. Электрофильный катализ катиона должен осуществляться путем промежуточного образования внутрисферного комплекса³³ (IV^+). Координация иона металла с уходящей группой способствует дальнейшему разделению заряда в КИП субстрата (образование ${}_s\text{IV}^+$). Катионы щелочных металлов и аммония практически не способны к координации уходящей группы бензгидрильных производных, поэтому образование тройников типа ${}_s\text{IV}^+$ может приводить к снижению концентрации КИП⁵ и таким образом к уменьшению скорости гетеролиза (отрицательный солевой эффект катиона). Нуклеофильное содействие гетеролизу наблюдается при действии больших легко поляризуемых анионов (ClO_4^- , N_3^- , $-\text{OTs}$)^{1-4, 8, 12, 41}. Ассоциация таких анионов повышает электронную плотность связи R^+X^- и способствует дальнейшему разделению заряда в КИП (образование ${}_s\text{IV}_s^-$). Тройник ${}_s\text{IV}_s^-$ затем распадается с образованием ионной пары III или III_y , быстро превращающейся в продукты. Образование анионных тройников с небольшими жесткими анионами может приводить к вытеснению молекулы растворителя из межионного пространства (образование IV^-) и дальнейшему разделению заряда в R^+X^- (образование IV_s^-) — происходит реакция нуклеофильного замещения $\text{S}_\text{N}2$ — ионная пара ($\text{II} \rightarrow {}_s\text{IV}^- \rightarrow \text{IV}^- \rightarrow \text{IV}_s^- \rightarrow \text{IV}_y \rightarrow \text{Ry}$). Этот же механизм замещения может осуществляться и через промежуточный квадруполь ($\text{II} \rightarrow \text{Q}_s \rightarrow \text{Q}_{ss} \rightarrow \text{IV}_s^- \rightarrow$ и т.д.). В обоих

^{*}) Предполагается, что со стороны иона соли вначале всегда образуется сольватно-разделенная ионная связь.

случаях скорость образования СРИП будет падать за счет частичного расхода КИП в реакции S_N2 , что мы и наблюдаем по снижению скорости реакции, контролируемой с помощью вердазида. В наших условиях степень превращения субстрата очень низка ($\sim 0.1\%$), поэтому появление в реакционной среде ковалентного субстрата с другой уходящей группой (Ry) не может заметно влиять на скорость реакции.

Отсутствие особого солевого эффекта перхлората в ацетоне может быть связано с тем, что дальнейшее разделение заряда в КИП субстрата легче происходит в квадруполе, образующемся с группой $C=O$ растворителя, чем в тройнике $ClO_4^- |s| Ph_2CH^+Br^-$.

Экспериментальная часть

Реагенты получали и очищали, как раньше¹. Дибензо-18-краун-6 очищали многократной кристаллизацией из бензола и изопропилового спирта, т.пл. 164° (см. ³⁹). Ацетон сушили над $CaCl_2$, выдерживали 2 ч. над P_2O_5 , прибавляя свежие порции ангидрида через каждые 20 мин, декантировали, выдерживали над поташом и ректифицировали (для Vd' в ацетоне λ_{max} 710 нм, ϵ 4009). Нитробензол очищали двукратной перегонкой (для Vd' λ_{max} 720 нм, ϵ 4570). Соли выдерживали в эксикаторе над P_2O_5 . Кинетические опыты проводили как в ¹⁻⁴. Скорость реакции контролировали спектрофотометрически по расходу Vd' . Отдельными опытами показали, что контроль скорости по образованию Vd^+Br^- приводит к аналогичным результатам.

Литература

1. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 16, 113 (1979).
2. Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Реакц. способн. орг. соед., 16, 298 (1979).
3. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 18, 312 (1981).
4. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 18, 323 (1981).

5. D.J.Haber, J.M.Harris, P.V.R.Schleyer, in "Ions and Ion Pairs in Solvolysis Reactions", Ed. M.Szwarc, v. 2, Wiley, N.-Y., 1974, pp. 247-374.
6. S.Winstein, S.Smith, D.Darwiche, J. Am. Chem. Soc., 81, 5511 (1959).
7. A.Geccon, J.Papa, J. Chem. Soc., 1969B, 703.
8. H.L.Goering, H.Hopf, J. Am. Chem. Soc., 93, 1224 (1971).
9. A.E.Diaz, R.Assamunt, Tetrahedron, 30, 797 (1974).
10. K.T.Leffek, Canad. J. Chem., 48, 1 (1970).
11. Д.Ж.Гордон, Органическая химия растворов электролитов, Мир, М., 1979, с. 678.
12. S.Winstein, R.Appel, R.Baker, A.Diaz, J. Chem. Soc. Spec. Publ., 1965, N 19, 109.
13. К.Ингольд, Теоретические основы орг. химии, Мир, М., 1973, с. 352.
14. J.J.Dannenberg, J. Am. Chem. Soc., 98, 6221 (1976).
15. L.S.Miller, D.Zazzaran, J.J.Dannenberg, J. Org. Chem., 45, 641 (1980).
16. Г.Ф.Дворко, Н.И.Кулик, Э.А.Пономарева, Реакц. способн. орг. соед., II, 829 (1975).
17. Н.И.Кулик, Е.О.Пономарева, ДАН УРСР, 1975, 329.
18. Z.Narppoport, H.Ben-Yacov, J.Kaapi, J. Org. Chem., 43, 3678 (1978).
19. P.Casapieri, E.R.Swart, J. Chem. Soc., 1963, 1254.
20. S.Winstein, G.S.Gall, Tetrahedron Lett., 1960, 31.
21. A.Geccon, J.Papa, A.Fava, J. Am. Chem. Soc., 88, 4643 (1966).
22. Y.Pocker, J. Chem. Soc., 1959, 3939, 3944.
23. A.F.Diaz, S.Winstein, J. Am. Chem. Soc., 86, 5010 (1964).
24. C.C.Evans, S.Sugden, J. Chem. Soc., 1949, 270.
25. A.Fava, A.Iliceto, A.Geccon, P.Koch, J. Am. Chem. Soc., 87, 1045 (1965).
26. S.Winstein, E.C.Friedrich, S.Smith, J. Am. Chem. Soc., 86, 305 (1964).
27. R.Anantaraman, I.K.Hamaswami, Indian J. Chem., 13, 1075 (1975).
28. E.F.Duynstee, E.Grunwald, M.L.Kaplan, J. Am. Chem. Soc., 82, 5654 (1960).

29. E.Jacson, G.Kohnstam, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1965, 279.
30. В.А.Пальм, Проблемы хим. кинетики, М., 1979, 162-179.
31. G.L.Lucas, L.P.Hammett, J. Am. Chem. Soc., 64, 1938 (1942).
32. R.Anantaraman, P.M.Muraludharam, Indian J. Chem., 14, 129 (1976).
33. S.Winstein, P.E.Klinedinst, G.C.Hobineon, J. Am. Chem. Soc., 83, 885 (1961).
34. Ch.L.Ferrin, J.Pressing, J. Am. Chem. Soc., 93, 5705 (1971).
35. Е.С.Рудаков, И.В.Кожевников, В.В.Замашников, Усп. хим., 43, 707 (1974).
36. T.W.Bently, P.v.B.Schleyer, Prog. Phys. Org. Chem., 14, 1 (1977).
37. G.A.Clarke, R.W.Taft, J. Am. Chem. Soc., 84, 2295 (1962).
38. B.B.Panda, B.Nayak, J. Indian Chem. Soc., 41, 774 (1964).
39. N.Matsuura, K.Umemoto, Y.Takeda, A.Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 1246 (1976).
40. T.R.Griffiths, D.C.Pugh, Coord. Chem. Rev., 29, 129 (1979).
41. Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Реакц. способн. орг. соед., 17, 432 (1980).
42. Y.Pocker, E.F.Buchholz, J. Am. Chem. Soc., 92, 2075, 4033 (1970).
43. L.B.Engemyr, A.Martinsen, J.Songsstad, Acta chem. scand., A28, 255 (1974).
44. Ф.Басоло, Р.Пирсон, Механизмы неорганических реакций, Мир, М., 1971, с. 30.
45. Ф.Умланд, А.Янсен, Д.Тириг, Г.Вюнш, Комплексные соединения в аналитической химии, Мир, М., 1975, с. 25.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ
НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕЙКОНИТРИЛОВ
ТРИАРИЛМЕТАНОВОГО РЯДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

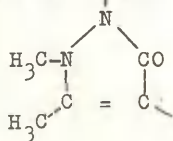
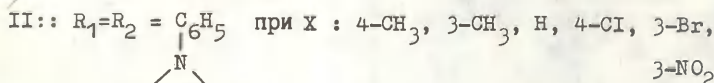
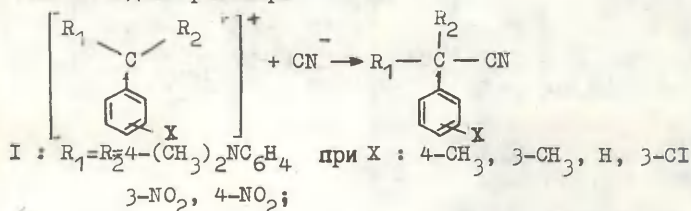
Т.А.Николова, В.В.Синев

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета,
г.Ленинград

Поступило 2 августа 1982 г.

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика образования лейконитрилов триарилметановых красителей группы Малахитового зеленого и Антипиринового оранжевого в водном растворе в интервале температур 11,5 - 40°C. Показано, что в изученных реакционных сериях выполняется изокинетическое соотношение с энтальпийным ($\beta = 345\text{K}$) и энтропийным ($\beta = 222\text{K}$) контролем, соответственно. Проведено сопоставление наблюдаемых закономерностей с аналогичными данными для реакции образования триарилкарбинолов.

Продолжая исследование влияния структурных факторов на реакционную способность сопряженных карбониевых ионов ¹⁻³, мы изучили кинетику образования лейконитрилов ряда замещенных Малахитового зеленого (I) и Антипиринового оранжевого (II) в водном растворе:



Результаты проведенного спектрофотометрического исследования приведены в табл. 1, 2, в которых наряду с бимолекулярными константами скорости представлены значения активационных параметров изученных реакций.

Таблица 1

Константы скорости и параметры активации
процесса образования лейконитрилов
производных Малахитового зеленого в воде

R	Константы скорости, л/моль·с					ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$
	15°C	20°C	25°C	30°C	40°C	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
4-CH ₃	0,233	0,365	0,542	0,743	1,46	52	75
3-CH ₃	0,262	0,400	0,577	0,808	1,54	50	80
H	0,280	0,447	0,652	0,936	1,63	49	83
3-Cl	0,405	0,590	0,828	1,09	1,87	43	101
3-NO ₂	0,542	0,791	1,07	1,32	2,30	40	110
4-NO ₂	0,614	0,820	1,14	1,45	2,40	39	114

Таблица 2

Константы скорости и параметры активации
процесса образования лейконитрилов
производных Антипиринового оранжевого в воде

R	Константы скорости, л/моль·с					ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$
	11,5°C	15°C	20°C	30°C	40°C	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
4-CH ₃	10,6	12,7	17,8	28,5	45,7	35	100
3-CH ₃	14,0	16,0	22,1	37,6	63,1	37	91
H	15,1	17,5	24,7	42,9	75,3	39	86
4-Cl	23,2	29,0	39,4	73,3	126	42	71
3-Br	29,2	37,9	53,5	103	166	43	64
3-NO ₂	50,2	63,4	94,4	180	363	49	40

Погрешность определения констант скорости - 2%, параметров активации ± 2 кДж/моль, ± 4 Дж/моль·К, соответственно.

Нами установлено, что в каждой из изученных реакционных серий влияние заместителей на константу скорости описывается уравнением Гаммета во всем изученном интервале температур, причем величины реакционных констант близки к соответствующим значениям для реакции образования триарилкарбинолов (табл. 3) ¹⁻³.

Таблица 3

Корреляционные параметры для реакции образования
лейконитрилов производных
Малахитового зеленого (I)
и Антипиринового оранжевого (II)

Серия	Температура	ρ	$\lg k_0$	r	s
I	15°C	0,426 \pm 0,009	-0,555 \pm 0,004	0,999	0,009
	20°C	0,368 \pm 0,011	-0,366 \pm 0,005	0,998	0,010
	25°C	0,333 \pm 0,012	-0,205 \pm 0,006	0,997	0,011
	30°C	0,295 \pm 0,009	-0,076 \pm 0,004	0,998	0,008
	40°C	0,220 \pm 0,009	0,204 \pm 0,004	0,996	0,0085
II	11,5°C	0,746 \pm 0,024	1,178 \pm 0,009	0,998	0,018
	15°C	0,796 \pm 0,026	1,255 \pm 0,009	0,998	0,020
	20°C	0,824 \pm 0,012	1,398 \pm 0,004	0,999	0,009
	30°C	0,912 \pm 0,034	1,634 \pm 0,012	0,997	0,025
	40°C	0,989 \pm 0,015	1,852 \pm 0,003	0,997	0,021

Как и следовало ожидать на основании вышеприведенных данных, в изученных реакционных сериях выполняется изокINETическое соотношение, существование которого подтверждается следующими данными:

I. Согласно уравнениям температурной зависимости реакционных констант ^{4,5} серий I и II:

$$\rho = (-2,11 \pm 0,11) + (729 \pm 33) \frac{1}{T} \quad \text{серия I}$$

$$n = 6; \quad r = 0,997; \quad s = 0,07$$

$$S = (3,36 \pm 0,009) - (741 \pm 28) \frac{I}{T} \quad (\text{серия II})$$

$$n = 6; \quad r = 0,998; \quad s = 0,07$$

Значения S должны обращаться в 0 при 345К (серия I) и 221К (серия II), соответственно.

2. Экстраполированные Аррениусовские графики пересекаются в точке $345 \pm 5\text{К}$ (серия I) и $221 \pm 5\text{К}$ (серия II).

3. Между ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger в каждой из изученных реакционных серий существует линейная зависимость ^{4,5} с угловыми коэффициентами 345К и 222К, соответственно:

$$\text{I} : \quad \Delta H^\ddagger = (78,2 \pm 0,2) \cdot 10^3 + (345 \pm 3) \Delta S^\ddagger$$

$$n = 6; \quad r = 0,999; \quad s = 0,023;$$

$$\text{II} : \quad \Delta H^\ddagger = (57,7 \pm 0,2) \cdot 10^3 + (222 \pm 2,5) \Delta S^\ddagger$$

$$n = 6; \quad r = 0,999; \quad s = 0,029.$$

4. Величины ΔH^\ddagger являются линейными функциями от логарифма констант скорости ⁶ :

$$\text{I} : \quad \Delta H^\ddagger = (35,6 \pm 0,6) - (37,9 \pm 1,9) \lg k_{20^\circ\text{C}}$$

$$n = 6; \quad r = 0,995; \quad s = 0,15$$

$$\text{II} : \quad \Delta H^\ddagger = (13,6 \pm 1,4) + (17,6 \pm 0,9) \lg k_{20^\circ\text{C}}$$

$$n = 6; \quad r = 0,995; \quad s = 0,13.$$

Расчет согласно соотношению: $\beta = \frac{\Delta}{2,303R \cdot T}$

где Δ - угловой коэффициент зависимости $\Delta H^\ddagger = f(\lg k_T)$, приводит к значениям β , равным 344К и 222К, соответственно.

5. Между логарифмами констант скорости, полученных в сериях I и II при двух различных температурах, также существует линейная зависимость ⁷ :

$$\text{I} : \lg k_{30^\circ\text{C}} = (0,307 \pm 0,003) + (0,691 \pm 0,07) \lg k_{15^\circ\text{C}}$$

$$n = 6; \quad r = 0,999; \quad \beta = 343; \quad s = 0,003$$

$$\text{II} : \lg k_{40^\circ\text{C}} = (0,294 \pm 0,035) + (1,326 \pm 0,027) \lg k_{11,5^\circ\text{C}}$$

$$n = 6; \quad r = 0,999; \quad \beta = 222; \quad s = 0,015.$$

6. Совместное влияние температуры и заместителя на константы скорости изученных реакций выражается следующими корреляционными уравнениями:

$$I: \lg k = (8,89 \pm 0,30) - (2717 \pm 89) \cdot \frac{1}{T} - (2,11 \pm 0,11) \cdot \sigma + (728,8 \pm 32,9) \cdot \sigma \cdot \frac{1}{T}$$

$$II: \lg k = (8,66 \pm 0,13) - (2131 \pm 38) \cdot \frac{1}{T} + (3,36 \pm 0,09) \sigma - (741,0 \pm 28,2) \cdot \sigma \cdot \frac{1}{T}$$

Значения изокINETических температур, рассчитанных по этим уравнениям, составляют 345К и 220,5К, соответственно.

Кроме того, последние уравнения предсказывают существование еще двух изопараметрических точек, при которых температура не должна оказывать влияние на константу скорости σ :

$$\begin{array}{ll} I: & \hat{\sigma}_1 = 3,73 & \hat{\sigma}_2 = 4,21 \\ II: & \hat{\sigma}_1 = -2,88 & \hat{\sigma}_2 = -2,58 \end{array}$$

Таким образом, все вышеприведенные критерии однозначно свидетельствуют о наличии в изученных реакционных сериях изокINETического соотношения с величинами β , равными 345К (I) и 222К (II).

Следует подчеркнуть, что как и в случае реакции образования триарилкарбинолов, серия I характеризуется энтальпийным типом контроля ($\beta > T_{\text{эксп.}}$), а в серии II преобладающую роль в изменении реакционной способности под влиянием заместителей играет энтропия активации ($\beta < T_{\text{эксп.}}$). Такой результат полностью согласуется с представлениями о взаимосвязи и соотношении внутреннего (электронного) и внешнего (сольватационного) факторов стабилизации карбониевых ионов⁹, согласно которому укорочение цепи сопряжения при переходе от катионов диаминотрифенилметанового ряда к их диантипириновым аналогам приводит к увеличению заряда на карбониевом центре и соответствующему увеличению сольватационной стабилизации последнего.

Таким образом, тип контроля реакционной способности сопряженных карбониевых ионов в основном определяется величиной заряда центрального углеродного атома и не зависит от природы аниона-нуклеофила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кинетики образования лейконитрилов проводили спектрофотометрическим методом на приборе "СФ-26" с встроенным термостатируемым кюветным блоком. Точность поддержания температуры в кювете составляла $\pm 0,1^{\circ}$. Запись кинетических кривых производили при длине волны, соответствующей максимуму поглощения красителя с помощью самописца "КСП-4" (или Н 326-3 при $\tau_{1/2} < 2\text{с}$).

Для подавления гидролиза цианид-иона в раствор добавляли щелочь ($[\text{OH}^-] = 0,001$ моль/л). При расчете констант скорости взаимодействия субстратов с CN^- из экспериментальных констант вычитали полученные ранее ³ константы скорости взаимодействия субстратов с анионом OH^- , после чего вычисляли бимолекулярные константы скорости, скорректированные на ионную силу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург, в сб. "Реакц.способн.орг.соед.", 3, № 3, 162 1966 .
2. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят, ЖОХ, 38 , II2 1968 .
3. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят, в сб. "Реакц.способн.орг.соед.", 2, № 3, 90 1965 .
4. J.E.Leffler, E.Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", Wiley, N.Y.-L., 177, 185 (1963)
5. В.А.Пальм. "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", Л., 263 1977 .
6. К.Д.Ричи, У.Ф.Сэджер, в кн. "Современные проблемы физической органической химии", "Мир", М., 498 1967 .
7. O.Ekner, Coll.Czech.Chem.Com., 29, 1094 (1964)
8. В.А.Пальм, Б.И.Истомин, в сб. "Реакц.способн.орг.соед." 6, № 2, 427 1969 .
9. Д.Бетел, В.Голд, "Карбониевые ионы", "Мир", 1970 .

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРОВ N-АЦИЛАМИНОКИСЛОТ В
РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕПТИДНОЙ СВЯЗИ

В.В.Космынин, В.А.Савёлова, Л.М.Литвиненко, М.Гертнер,
О.В.Чернякова

Донецкий государственный университет, г.Донецк
Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,
г.Донецк

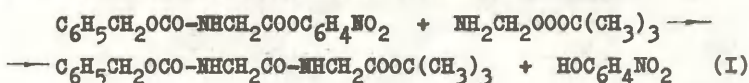
Поступило 28 апреля 1982 г.

Изучена каталитическая активность эфиров N-бензоил- и N-фталиламино кислот, а также некоторых представителей третичных аминов и амидов в реакции образования пептидной связи методом активированных эфиров в бензоле. Показано, что в производных гистидина и глутаминовой кислоты, обладающих наиболее высокой активностью, ответственными за катализ являются соответственно имидазольный фрагмент и карбоксильная группа. Каталитическая активность других производных существенно ниже и обусловлена участием в катализе амидной группировки, который осуществляется по общеосновному механизму.

В понимании механизма действия ферментов полезными являются исследования относительно простых модельных систем, которые выражают некоторые из наиболее характерных свойств катализируемых ферментами реакций. Исследованиями последних лет показано, что активные центры ферментов содержат гидрофобные области, вследствие чего собственно ферментативная реакция протекает в среде с низкой диэлектрической постоянной 1-3. В этой связи особый интерес приобретают исследования модельных реакций, в частности реакций ацильного переноса, в апротонных средах низкой полярности. Такие исследования необходимы для выяснения особенностей механизмов реакций, протекающих в неводных протонинертных средах, по сравнению с соответствующими процессами в воде, для которых накоплен значи-

тельный экспериментальный материал и сделаны обобщения (см. например ⁴⁻⁶).

В настоящей работе поставлена задача проследить каталитическое поведение функциональных группировок, которые входят в состав активных центров ферментов (амидная группа полипептидной цепи, имидазольный фрагмент, карбоксильная и метилольная группы и др.) в реакции образования пептидной связи. С этой целью была изучена каталитическая активность эфиров *N*-бензоиламинокислот $C_6H_5CO-NH-CH(R)-COOR'$ при широкой вариации структуры боковой группы аминокислотной составляющей *R* ($R' = CH_3$) и структуры сложноэфирной составляющей *R'* ($R = H$) этилового и фенилового эфиров фталилглицина, а также некоторых представителей третичных аминов и амидов в реакции *p*-нитрофенилового эфира карбобензоксиглицина (*Z*-гли-ОНГ) с трет.-бутиловым эфиром глицина (трет.-БЭГ) в бензоле при 25°C:



Экспериментальная часть

Чистые *Z*-гли-ОНГ⁷, трет.-БЭГ⁷, бензол⁸, этилацетат⁹, триэтиламин¹⁰, пиридин¹¹, диметилформамид¹², диметилацетамид¹², *N*-метилформамид¹², капролактан¹² готовили или очищали по известным прописям. Эфиры *N*-ациламинокислот синтезировали двумя путями¹³: (А) ацилированием предварительно полученных хлоргидратов эфиров аминокислот; (Б) этерификацией предварительно синтезированных *N*-ациламинокислот. Ссылки на экспериментальные условия синтеза эфиров *N*-ациламинокислот приведены в табл. I. Полученные соединения многократно перекристаллизованы до постоянства температур плавления из соответствующих растворителей, которые указаны вместе с температурами плавления соединений в табл. I.

Контроль за ходом процесса осуществляли спектрофотометрически по накоплению в растворе *p*-нитрофенола при 320 нм на приборе СФ-26, лишь в случае эфиров *N*-фталилглицина и метило-

Таблица I

Условия синтеза и температуры плавления эфиров N-ацил-аминокислот (все аминокислоты рацемические)

№ п/п	Соединение	Метод синте- за	Растворитель для перекрис- таллизации	T _{пл.} , °C	T _{пл.} лит., °C
1	Vz-гли-ОСН ₃	А	ССI ₄	81	79-81 ^{I4}
2	Vz-ала-ОСН ₃	А	декан	82	
3	Vz-вал-ОСН ₃	А	циклогексан	86-87	
4	Vz-лей-ОСН ₃	Б	циклогексан	97-98	
5	Vz-норлей-ОСН ₃	А	гексан	72-73	
6	Vz-фен-ОСН ₃	А	циклогексан	102	
7	Vz-мет-ОСН ₃	А	ССI ₄	84	
8	Vz-асп-ОСН ₃	Б	гексан	85	
9	Vz-глу-ОСН ₃	А	циклогексан	83-84.5	
10	Vz-глу-ОН	А	ССI ₄	82	
11	Vz-про-ОСН ₃	А	бензол	88-89	
12	Vz-гис-ОСН ₃	А	бензол	107	
13	Vz-сер-ОСН ₃	Б	гексан	163-164 (разл.)	
14	Vz-гли-ОС ₂ H ₅	А	ССI ₄ , гексан	62-62.5	60.5 ^{I5}
15	Vz-гли-ОС(CH ₃) ₃	А	ССI ₄ , гексан	114-114.5	109 ^{I6}
16	Vz-гли-ОСН(CH ₃) ₂	Б	водный мета- нол	86-88	
17	Vz-гли-ОСН ₂ C ₆ H ₅	Б	ССI ₄ , гексан	89.5-90	88 ^{I6}
18	Vz-гли-ОСН(C ₆ H ₅) ₂	А	ССI ₄	125-126	123-124 ^{I6}
19	Vz-гли-ОС ₆ H ₅	Б ^{I7}	этанол, гексан	106-106.5	104 ^{I7}
20	Phth-гли-ОС ₂ H ₅	Б	гексан	114-115.5	111 ^{I8}
					108-110 ^{I9}
					112 ²⁰
21	Phth-гли-ОС ₆ H ₅	Б ^{I7}	этанол	121-122	120-121 ²¹
22	Vz-глу-ОСН ₃ ОН	Б	этилацетат	112-113	

вого эфира N-бензоилгистидина измерения проводили при 345 нм из-за значительного их поглощения в вышеуказанной области. Скорость реакции изучали в условиях кинетики псевдопервого порядка, когда концентрация Z-гли-ОНР ($a \approx 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) была намного меньше концентрации трет.-БЭГ ($b = 0.04$ моль/л), т.е. при $a \ll b$. Пределы варьирования концентраций катализаторов (m , моль/л) приведены в табл.2. Наблюдаемые константы скорости второго порядка (k_H , л/моль·сек) рассчитывали по формуле:

$$k_H = \frac{2.3}{bt} \lg \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_t}, \quad (2)$$


где D_0 , D_t и D_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент времени (D_0), в момент времени t (D_t) и по истечении времени, когда реакция практически закончилась (D_∞). При обработке прямолинейных зависимостей пользовались методами математической статистики.

Таблица 2

Константы скорости k_H (л²/моль²·сек) реакции Z-гли-ОНР с трет.-БЭГ, катализируемой метиловыми эфирами N-бензоиламинокислот $C_6H_5CO-NH-CH(R)-COOCH_3$ (№ I-9, II, I2), эфирами гиппуровой кислоты $C_6H_5CO-NHCH_2COOR'$ (№ I3-I8) и рядом других органических оснований; бензол, 25°C *.

№ п/п	Катализатор	$k_H \cdot 10^3$, л ² /моль ² ·сек	Интервал из- менения кон- центраций катализатора m , моль/л
1	2	3	4
1 ВЗ-гли-ОСН ₃	R= H	59.9±0.1	0.005-0.08
2 ВЗ-ала-ОСН ₃	R= CH ₃	26.6±0.1	—"
3 ВЗ-вал-ОСН ₃	R= CH(CH ₃) ₂	21.0±1.0	—"
4 ВЗ-лей-ОСН ₃	R= CH ₂ CH(CH ₃) ₂	12.6±2.5	—"
5 ВЗ-норлей-ОСН ₃	R= n-C ₄ H ₉	25.2±0.9	—"
6 ВЗ-фен-ОСН ₃	R= CH ₂ C ₆ H ₅	52.6±0.1	—"
7 ВЗ-мет-ОСН ₃	R= CH ₂ CH ₂ SCH ₃	158±3	—"
8 ВЗ-асп-ОСН ₃	R= CH ₂ COOCH ₃	273±80	—"

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
9 Вз-глю-ОСН ₃	R = CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	65±3	0.005-0.08
10 Вз-глю-ОН ^{жж)}	R = CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	1080±90	"-
11 Вз-про-ОСН ₃		36.0±1.4	"-
12 Вз-гис-ОСН ₃	R = CH ₂ - 	251±36	"-
13 Вз-гли-ОС ₂ H ₅		31.5±1.2	0.04-0.12
14 Вз-гли-ОСН(CH ₃) ₂		9.6±1.6	0.01-0.08
15 Вз-гли-ОС(CH ₃) ₃		35.6±3.9	0.02-0.08
16 Вз-гли-ОС ₆ H ₅		212±27	0.005-0.02
17 Вз-гли-ОСН ₂ C ₆ H ₅		80.8±7.6	0.03-0.12
18 Вз-гли-ОСН(C ₆ H ₅) ₂		530±18	0.0025-0.01
19 Phth-гли-ОС ₂ H ₅		239±10	0.02-0.12
20 Phth-гли-ОС ₆ H ₅		57.2±2.6	"-
21 Диметилформамид		57.6±2.6	0.01-0.08
22 Диметилацетамид		68.1±3.1	0.01-0.06
23 N-Метилформамид		39.1±2.4	0.01-0.08
24 Капролактam		427±23	"-
25 Z-гли-гли-ОBu-t ^{жжж)}		114 2	-
26 Этилацетат		0	0.01-0.06
27 Триэтиламин		44.4±2.4	0.01-0.08
28 Пиридин		30.8±1.0	"-
29 Имидазол		490 22	-
30 N-Метилимидазол		490 22	-
31 трет.-БЭГ		129 7	-
32 Пиразол		1740 23	-
33 Уксусная кислота		710000 24	-
34 2-Оксипиридин		5600 25	-

^{жж)} Вследствие нерастворимости ВЗ-сер-ОСН₃ (№ 13 в табл. I) и ВЗ-глю-ОСН₃ (№ 22 в табл. I) в бензоле изучить их катали-

^{жж)} он тическую активность не представилось возможным.

Эксперимент и обработку данных в случае катализатора

^{жжж)} № 10 проводили по методике 24, 26.

трет.-Бутиловый эфир карбобензоксиглицилглицина.

Результаты кинетических измерений и их обсуждение

Ранее ²⁴ было показано, что в условиях реакции псевдо-первого порядка наблюдаемые бимолекулярные константы скорости (k_H^o) реакции Z-гли-ОНР с трет.-БЭГ в бензоле в отсутствие добавленного катализатора описываются уравнением:

$$k_H^o = k_o + k_b \cdot b, \quad (3)$$

где k_o (л/моль·сек) и k_b (л²/моль²·сек) – соответственно константы скорости некаталитической и катализируемой второй молекулой трет.-БЭГ реакций.

В присутствии органических катализаторов, за исключением имидазола ²² и γ-метилового эфира N-бензоилглутаминовой кислоты (№ 10, табл.2) (ср. ^{24,26}), уравнение для наблюдаемой константы скорости k_H принимает следующий вид:

$$k_H = (k_o + k_b \cdot b) + k_m \cdot m = k_H^o + k_m \cdot m, \quad (4)$$

где k_m (л²/моль²·сек) – константа скорости тримолекулярной реакции, обусловленной действием катализатора. Из этого уравнения легко рассчитывается величина k_m на основании линейной зависимости величин k_H от m в условиях опытов при постоянной концентрации амина b .

Значения k_m для всех изученных катализаторов собраны в табл.2.

Большинство из представленных в табл.2 катализаторов являются амидами (№№ I-25), причем эфиры N-ациламинокислот, моделирующие пептидный фрагмент, содержат кроме того эфирную группировку. Поэтому вначале было выяснено, какая из группировок в этих соединениях – амидная или эфирная – ответственна за катализ. Оказалось, что активность указанных соединений близка к активности амидов карбоновых кислот (ср. №№ I-9, II-20 с №№ 2I-24), не содержащих эфирной CO-карбонильной группы, в то время как этилацетат (№ 26) никакого влияния на скорость пептидообразования не оказывает. Следовательно, за катализ ответственна амидная группа.

Обращает на себя внимание и тот факт, что каталитическая активность соединений, содержащих амидную группировку, и характеризующихся, как известно, чрезвычайно низкой основностью

($pK_a \leq 0$), близка к таковой для довольно основных соединений, какими являются третичные амины (триэтиламин, pK_a 10.87; N-метилимидазол, pK_a 7.33; имидазол, pK_a 6.95; пиридин, pK_a 5.23). Причем, для ряда оснований, в случае которых имеется в литературе информация по величинам K_{BH} , имеет место симбатная зависимость (см. рис. I) между $\lg k_m$ и pK_{BH} , где K_{BH} — константа образования водородной связи между основанием — катализатором и каким-либо стандартным протонодонором

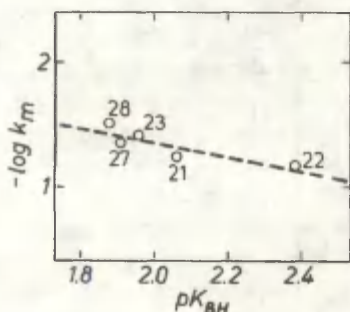


Рис. I. Зависимость $\lg k_m$ от pK_{BH} для катализируемой основаниями реакции Z-гли-ОНР с трет.-БЭГ, бензол, 25°C. Нумерация соответствует табл. 2.

(в данном случае п-фторфенолом) в стандартных условиях (CCl_4 , 25°C) 27, 28. Характерно, что на прямую удовлетворительно укладываются как данные для амидов^{*)}, так и данные для азотистых оснований. Полагают²⁹, что наличие зависимости типа, представленной на рис. I, является признаком общесосновного механизма катализа. Суть его заключается в том, что основание — катализатор способствует переносу протона от ацилируемой NH_2 -группы к уходящей группе в лимитирующей скорости стадии.

Интересно, что имидазол, моделирующий один из участков активного центра многих протеолитических ферментов, имеет такую же активность, как и N-метилимидазол (ср. № 29 с № 30), а также существенно не отличается по своей активности от дру-

*) К сожалению, в литературе отсутствуют данные по ассоциации соединений №№ 1–20 с каким-либо протонодонором. Поэтому на рис. I представлены результаты лишь для амидов карбоновых кислот.

гих третичных аминов (см. §§ 27 и 28). Примечателен тот факт, что каталитическая константа скорости для метилового эфира бензоилгистидина (§ 12) примерно такая же, как и для имидазола (§ 29). Следовательно, каталитический эффект для соединения § 12 в отличие от эфиров других бензоиламинокислот (§§ I-10) обязан имидазольному, а не амидному фрагменту.

Надо сказать, что общесосновные катализаторы по силе своего действия в изучаемой реакции пептидообразования существенно уступают катализаторам бифункциональной природы, таким как карбоновые кислоты, 2-оксипиридин, пиразол (см. §§32-34). Особенно высок эффект уксусной кислоты (§ 33), детально изученный в ряде наших предыдущих работ ^{24,26}. Отсюда становится понятной существенно более высокая каталитическая активность γ -метилового эфира бензоилглутаминовой кислоты (§ 10), содержащего кроме амидной группировки еще и свободную карбоксильную группу, по сравнению с метиловыми эфирами других бензоиламинокислот. Высокая активность бифункциональных соединений находится в соответствии с имеющимися представлениями относительно механизма действия активных центров ряда протеолитических ферментов, согласно которым в каталитическом акте принимают участие одновременно два или несколько фрагментов белковой молекулы, обеспечивая согласованное изменение реагирующих связей в циклическом переходном состоянии ^{30,31}.

Поскольку активность метиловых эфиров N-бензоиламинокислот $C_6H_5CO-NHCHRCOONH_2$ изучена для широкого спектра аминокислот, представляется интересным проследить, как она зависит от структуры боковой части аминокислоты R. Сопоставление $\lg k_m$ с параметрами σ^* , характеризующими индукционный эффект заместителя R, а также с параметрами E_s^0 , характеризующими их стерическое влияние ^{*)}, показывает, что оба указанных эффекта влияют на каталитическую активность рассматриваемых производных. Поэтому данные для ряда метиловых эфиров N-бензоил-

) Значения σ^ и E_s^0 для R (§§I-6) взяты из ³²; σ^* для §§ 8, 9 из ³³; E_s^0 для §§ 8, 9 приняты равными E_s^0 изостерных им заместителей $CH_2CH(CH_3)_2$ (-1.13) и $CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ (-0.55) ³⁴.

аминокислот (№№ 1-6,8,9) были обработаны по двухпараметровому уравнению:

$$\lg k_m / k_m^0 = \rho^* \sigma^* + \delta^1 E_s^0, \quad (5)$$

где σ^* и E_s^0 — эмпирические индукционная и стерическая постоянные заместителя R; ρ^* и δ^1 — чувствительность скорости каталитической реакции к индукционному и стерическому эффектам заместителя R в молекуле катализатора; k_m^0 — константа скорости реакции, катализируемой "стандартным" катализатором ($R = \text{CN}_3$). Получены следующие параметры корреляции в соответствии с уравнением (5):

$$\lg k_m = (-1.64 \pm 0.09) + (1.12 \pm 0.16) \sigma^* - (0.11 \pm 0.11) E_s^0 \quad (6)$$

$$R = 0.953; \quad S_{\text{общ.}} = 0.147; \quad n = 8.$$

С исключением точки № 4 параметры корреляции улучшаются:

$$\lg k_m = (-1.63 \pm 0.04) + (1.00 \pm 0.07) \sigma^* - (0.22 \pm 0.05) E_s^0 \quad (7)$$

$$R = 0.991; \quad S_{\text{общ.}} = 0.0614; \quad n = 7.$$

Влияние заместителей R' в замещенных эфирах гиппуровой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NHCH}_2\text{COOR}'$ (№№ 1,13-18) на их каталитическую активность также описывается уравнением (5) со следующими параметрами корреляции:

$$\lg k_m = (-1.51 \pm 0.01) + (1.60 \pm 0.32) \sigma^* - (0.21 \pm 0.10) E_s^0 \quad (8)$$

$$R = 0.929; \quad S_{\text{общ.}} = 0.259; \quad n = 7.$$

С исключением точки № 14 параметры корреляции заметно улучшаются:

$$\lg k_m = (-1.40 \pm 0.09) + (1.36 \pm 0.20) \sigma^* - (0.20 \pm 0.06) E_s^0 \quad (9)$$

$$R = 0.972; \quad S_{\text{общ.}} = 0.144; \quad n = 6.$$

Из абсолютных значений величин ρ^* и δ^1 следует, что каталитическая активность рассматриваемых катализаторов мало зависит от стерических характеристик заместителей R и R' и определяется, главным образом, их индукционными эффектами.

Представляется весьма интересным рассмотреть знак величин ρ^* и δ^1 . Надо сказать, что δ^1 вряд ли заслуживает пристального внимания в силу малой абсолютной величины. Тем не менее отрицательный знак ее свидетельствует о некотором

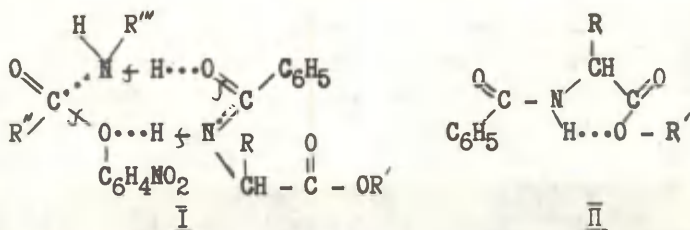
стерическом содействии катализу со стороны R и R' в эфирах N-ациламинокислот. Этот факт является весьма неожиданным с точки зрения общего основного катализа амидной группировкой.

Однако, еще более неожиданным представляется довольно высокая чувствительность каталитической активности рассматриваемых серий катализаторов к влиянию индукционного эффекта заместителей R и R', с одной стороны, и положительный знак ρ^* , с другой. Последнее означает, что каталитическая эффективность увеличивается по мере возрастания электроноакцепторных свойств заместителей R и R'. С точки зрения общеоосновного механизма катализа C=O-амидной группой этот факт также представляется неожиданным.

Поскольку изученные в настоящей работе эфиры N-ациламинокислот являются N-монозамещенными амидами, т.е. содержат N-H-связь, то наблюдаемый порядок влияния R и R' на их каталитическую активность хочется связать с участием N-H-группировки в каталитическом акте, выполняющей функцию электрофильной сольватации. В частности, это участие можно было бы представить как бифункциональный катализ амидной группировкой, аналогичный тому, по которому действуют такие соединения, как карбоновые кислоты, 2-оксипиридин и др. 24-26.

Однако, это предположение кажется маловероятным по следующим соображениям. Во-первых, активность эфиров N-ациламинокислот существенно ниже, чем активность типичных бифункциональных катализаторов. Во-вторых, исходя из общих закономерностей во влиянии заместителей в амидах на их конформацию³⁵, следует заключить, что для рассматриваемых катализаторов, по-видимому, должно быть более предпочтительным транс-расположение C=O-карбонильной и N-H-группы относительно связи C-N. При такой конформации амидов исключается в принципе бифункциональный катализ за счет согласованного участия указанных групп, требующего дис-расположения их относительно C-N-связи для образования циклического переходного состояния (см. I).

Более правдоподобным нам представляется следующая гипотеза, с помощью которой можно объяснить наблюдаемый знак ρ^* в рамках общеоосновного механизма катализа C=O-амидной группировкой процесса образования пептидной связи. На основании ря-



да наблюдений 36-38 можно заключить, что в эфирах N-монозамещенных аминокислот возможно образование внутримолекулярной водородной связи (ВВС), как отражает структура II.

Наличие такой связи, по-видимому, еще в большей степени стабилизирует транс-расположение C=O и N-H-группировок относительно амидной связи. Это обстоятельство вместе с самим фактом присутствия указанной ВВС делает в принципе невозможным бифункциональный механизм участия амидной связи в образовании циклического переходного состояния типа I.

Вместе с тем, не исключено, что образование ВВС влияет на сопряжение в амидном фрагменте и причем, таким образом, что увеличение акцепторных свойств заместителей R и R' увеличивает степень сопряжения. В литературе ³⁹ имеются указания о влиянии межмолекулярной сольватации на степень сопряжения в амидном фрагменте эфиров N-аминаминокислот. Не исключено, что внутримолекулярная сольватация, как отражает II, также имеет не менее существенное значение.

По-видимому, именно благодаря образованию такого цикла, как отражает II, и имеет место довольно высокая передача электронного влияния R и R' (см. ρ^* в уравнениях 7 и 9) на C=O-амидную группу, несмотря на достаточную удаленность от нее этих заместителей. Показано также (ср. ρ^* в уравнениях 7 и 9), что чувствительность к заместителю R', более удаленному от C=O-амидной группы, но связанному непосредственно с атомом кислорода, принимающим участие в образовании ВВС, выше, чем чувствительность к заместителю R в боковой части аминокислоты, ближе расположенному к каталитически активному центру, но более удаленному от атомов, принимающих участие в образовании ВВС.

В свете сказанного представляется интересным следующий

экспериментальный факт. Направление индукционного влияния заместителя R' в N,N -дизамещенных эфирах аминокислот (ср. №№ 19 и 20), где невозможно образование ВВС типа II, противоположно тому, которое имеет место в соответствующих N -монозамещенных производных (ср. №№ 13 и 16). Это еще раз подтверждает определяющую роль ВВС в эффективности и направлении передачи электронных эффектов заместителей R и R' на каталитическую активность эфиров N -ациламинокислот в реакции образования пептидной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.L.Bender. In "Bioorganic Chemistry", Van Tamelen E.E., Ed; Academic Press: New York, 1978, vol. I, pp. 19-57.
2. H.M.Verheij, J.J.Volwerk, E.H.Jansen, W.C.Puyk, B.S.Dijkstra, J.Drenth, G.J. de Haas, Biochemistry, 19, 743 (1980).
3. J.Hajdu, G.M.Smith, J.Amer.Chem.Soc., 103, 6192 (1981).
4. Т.Брнс, С.Бенкович. Механизмы биоорганических реакций. М., "Мир", 1970, 400 с.
5. В.Дженкс. Катализ в химии и энзимологии. М., "Мир", 1972, 467 с.
6. Э.Фёршт. Структура и механизм действия ферментов. М., "Мир", 1980, с.46-108.
7. В.В.Космынин, Ю.А.Шаранин, Л.М.Литвиненко, ЖОрХ, 8, 3 (1972).
8. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, в сб. "Катализ и катализаторы", "Наукова думка", Киев, 120 (1965).
9. Лабораторная техника органической химии, под ред. Б.Кейла, "Мир", М., 1966, с.605.
10. С.В.Виноградова, В.А.Васнев, В.В.Коршак, Т.И.Митайшвили, Высокомол. соед., IIA, 73 (1969).
11. Л.М.Литвиненко, Е.С.Рудаков, А.И.Кириченко, Кинетика и катализ, 3, 651 (1962).
12. Г.Д.Тицкий, Л.М.Литвиненко, ЖОХ, 40, 2680 (1970).
13. Дж.Гринштейн, М.Виниц. Химия аминокислот и пептидов, "Мир", М., 1965.

14. G.V.Boyd, P.H.Weight, J.Chem.Soc. Perkin Trans., Part I, N 7, 909 (1972).
15. H.Tatsuo, Y.Osamu, Chem. and Pharm.Bull., 19, 1444 (1971).
16. G.Losse, D.Zeidler, T.Grieshaber, Liebigs Ann.Chem., 715, 196 (1968).
17. Вейганд-Хильгетат. Методы эксперимента в органической химии, "Химия", М., 1968, с.450-452.
18. E.Taschner, O.Wasielewski, Liebigs Ann.Chem., 640, 142 (1961).
19. F.Weygand, W.Steglich, D.Hoffter, Chem.Ber., 95, 2264 (1962).
20. D.A.Hoodwater, D.N.Reinhoudt, T.S.Lie, I.I.Gunneweg, H.C.Beyerman, Rec.traw.Chim., 92, 819 (1973).
21. G.Blotny, J.F.Biernat, E.Taschnér, Liebigs Ann.Chem., 663, 194 (1966).
22. Н.М.Олейник, И.П.Гаркуша-Божко, Л.М.Литвиненко, ЖОрХ, 13, 354 (1977).
23. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, И.П.Гаркуша-Божко, ЖОрХ, 11, 86 (1975).
24. Л.М.Литвиненко, Ю.А.Шаранин, В.В.Космынин, Л.П.Дрижд, ДАН СССР, 200, 854 (1971).
25. Л.М.Литвиненко, Л.П.Дрижд, В.А.Савёлова, В.И.Еня, ЖОрХ, 11, 1853 (1975).
26. Л.М.Литвиненко, В.В.Космынин, Ю.А.Шаранин, Л.П.Дрижд, Реакц.способн.орг.соед., 9, 999 (1972).
27. R.W.Taft, D.Gurka, L.Yoris, P.v.R.Schleyer, J.W.Rakahys, J.Am.Chem.Soc., 91, 4801 (1969).
28. L.Yoris, J.Mitsky, R.W.Taft, J.Am.Chem.Soc., 94, 3438 (1972).
29. Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко, Д.С.Садовский, Б.И.Иголкина, А.А.Попкова, С.Е.Терехова, ДАН СССР, 213, 390 (1973).
30. О.М.Полторах, Е.С.Чухрай. Физико-химические основы ферментативного катализа, М., ВШ, 1971, с.264-272.
31. И.В.Березин, К.Мартинек. Основы физической химии ферментативного катализа. М., ВШ, 1977, с.94-103.
32. Справочник химика. "Химия", М.-Л., 1964, т.3, с.956.
33. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических ре-

- акций, "Химия", Л., 1967, с. II5.
34. И.В.Тальвик, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 8, 445 (1971).
35. W.E.Stewart, T.H.Siddall, Chem.Rev., 70, 517 (1970).
36. А.И.Билоброва, Д.А.Шаранин, Л.М.Литвиненко, Е.В.Титов, В.М.Белобров, Реакц.способн.орг.соед., 9, 655 (1972).
37. Л.М.Литвиненко, Д.А.Шаранин, А.Ф.Попов, А.И.Билоброва, ЖОрХ, 8, 2393 (1972).
38. В.В.Космынин, Д.А.Шаранин, Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, Реакц.способн.орг.соед., 9, 977 (1972).
39. В.М.Потапов, А.П.Терентьев, Данг Ньм Тай, ДАН СССР, 158, II36 (1964).

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ α -ХЛОРАЦЕТОФЕНОНА

В.М.Билобров, А.В.Аникеев, А.Ф.Попов

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,
г. Донецк, 340048

Поступило 2 ноября 1982 г.

Методом ИК-спектроскопии изучено конформационное равновесие α -хлорацетофенона в газовой фазе и в широком ряду органических растворителей. Найдена и обсуждена количественная закономерность влияния неспецифических и специфических свойств растворителей на положение конформерного равновесия. Установлено, что свободная конформационная энергия α -хлорацетофенона коррелирует только с частотой полосы $C=O$ -валентных колебаний цис-формы.

Исследования конформационной структуры различных α -галогенацетофенонов показали, что галогеналкильные группы в них занимают равновесно заселенные гош- и цис-положения относительно карбонильной группы^{1,2}. В ИК-спектрах растворов α -хлорацетофенона это выражается в дублетном расщеплении полосы карбонильного поглощения, низкочастотная составляющая которой отвечает менее полярной гош-стереоформе, а высокочастотная — более полярному конформеру с цис-ориентацией связи $C-Cl$ и $C=O$ ³.

Поскольку энергия изомерных переходов в растворах ($\Delta F_{\text{набл.}}$) определяется⁴ как ротамеризацией изолированных молекул (ΔF_0), так и различными межмолекулярными (сolvационными) взаимодействиями ($\sum \Delta F_i$) в соответствии с (I), то

$$\Delta F_{\text{набл.}} = \Delta F_0 + \sum \Delta F_i \quad (I)$$

представляло интерес на примере α -хлорацетофенона рассмотреть влияние среды на его конформационное равновесие. Реше-

нии этой задачи и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

В качестве среды нами использовались как чистые циклогексан, бензол и его производные, *n*-бутиронитрил, 1,4-диоксан, 2-пропанол и циклогексанол, так и бинарные смеси циклогексана с различными растворителями. Все вещества очищались по известным методикам⁵. ИК-спектры α -хлорацетофенона в указанных средах (табл. I) были получены на спектрофотометре UR-20 в области частот 1640–1760 см⁻¹ *). При этом концентрация растворов α -хлорацетофенона во всех случаях оставалась постоянной и составляла 0,0400 М. Регистрация ИК-спектров α -хлорацетофенона в газовой фазе осуществлялась при равновесной концентрации, соответствующей упругости его пара при 30°C; длина пробега луча была равна 876 см.

Обсуждение результатов

Полученные данные (табл. I) показывают, что конформационная структура α -хлорацетофенона весьма чувствительна к изменению природы среды. В частности, возрастание ее полярных свойств приводит к относительному увеличению интенсивности цис-формы (рис. I).

Термодинамические характеристики ротамеризации карбонилсодержащих соединений часто определяют на основании интегральных интенсивностей полос отдельных конформеров (см., напр.,⁷). Однако, в случае значительного перекрытия этих полос (рис. I) корректное определение их интегральных интенсивностей становится невозможным из-за ошибок, возникающих при разделении суммарной полосы на составляющие. Кроме того, при переходе к наиболее полярным апротонным растворителям в спектрах α -хлорацетофенона наблюдается низкочастотная асимметрия обеих составляющих дублета $\nu_{C=O}$, а в средах протонных растворителей, в результате образования Н-связи, каждая составляющая, в свою очередь, расщеплена в дублет (рис. 2). Все это исключает возможность определения достоверных значе-

*) Более подробно условия регистрации спектров изложены в работе⁶.

Таблица I

Молярные коэффициенты поглощения полосы $\nu_{C=O}$ α -хлорацетофенона в индивидуальных растворителях S и их бинарных смесях с циклогексаном при различных значениях молярных долей N_S , 30°C

№	N_S	$\epsilon_{C=O}^{гош}$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\epsilon_{C=O}^{чис}$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	$lg \frac{\epsilon_{C=O}^{чис}}{\epsilon_{C=O}^{гош}}$	№	N_S	$\epsilon_{C=O}^{гош}$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\epsilon_{C=O}^{чис}$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	$lg \frac{\epsilon_{C=O}^{чис}}{\epsilon_{C=O}^{гош}}$
I	2	3	4	5	I	2	3	4	5
I. Циклогексан					VI. 1,2,4-Трихлорбензол				
I	1.0000	226	I33	-0.231	30	0.05026	219	I32	-0.220
II. Бензол					31	0.1004	216	I33	-0.211
2	0.1091	231	I48	-0.193	32	0.2286	218	I62	-0.129
3	0.2244	232	I60	-0.161	33	0.3502	215	I75	-0.0894
4	0.3515	233	I78	-0.117	34	0.5017	I98	I83	-0.0342
5	0.5029	228	I87	-0.0861	35	0.7510	I78	I82	0.00965
6	0.6513	224	I98	-0.0536	36	1.0000	I54	I70	0.0429
7	0.8025	214	215	0.00203	VII. Бензонитрил				
8	1.0000	I98	223	0.0523	37	0.05037	218	I55	-0.148
III. Толуол					38	0.09805	211	I75	-0.0812
9	0.1008	219	I46	-0.176	39	0.2254	I93	I97	0.00891
10	0.2226	220	I62	-0.133	40	0.3495	I80	211	0.0690
11	0.3521	211	I77	-0.0763	41	0.5028	I56	229	0.167
12	0.4971	214	200	-0.0294	42	0.7453	I37	230	0.225
13	0.6560	211	218	0.0142	43	1.0000	I24	219	0.247
14	0.8013	I98	209	0.0235	VIII. н-Бутиронитрил				
15	1.0000	I77	210	0.0733	44	0.04932	210	I52	-0.140
IV. Хлорбензол					45	0.1002	207	I71	-0.0830
16	0.04784	233	I44	-0.209	46	0.2253	I93	I99	0.0133
17	0.08861	224	I45	-0.189	47	0.3510	I88	206	0.0397
18	0.2193	226	I66	-0.134	48	0.5002	I79	221	0.0915
19	0.3523	222	I85	-0.0792	49	0.7503	I60	218	0.134
20	0.5028	216	200	-0.0334	50	1.0000	I52	225	0.170
21	0.7529	I92	I96	0.00896	IX. Нитробензол				
22	1.0000	I73	202	0.0674	51	0.02262	234	I49	-0.196
V. 1,2-Дихлорбензол					52	0.04960	229	I58	-0.161
23	0.04496	234	I48	-0.199	53	0.1538	204	I82	-0.0496
24	0.07500	220	I45	-0.181	54	0.3353	I91	213	0.0473
25	0.2188	214	I76	-0.0849	55	0.6561	I52	207	0.134
26	0.3387	I94	I91	-0.00677	56	1.0000	I39	229	0.217
27	0.4931	I61	200	0.0942	X. 1,2-Диметилбензол				
28	0.7517	I51	205	0.133	57	1.0000	I66	201	0.0831
29	1.0000	I51	226	0.175					

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	I	2	3	4	5
XI.	I,4-Диметилбензол				XV.	Триэтиламин			
58	I.0000	I84	240	0.115	69	0.05005	211	I32	-0.204
					70	0.09924	215	I38	-0.193
XII.	Мезитилен				71	0.1996	210	I40	-0.176
59	I.0000	207	I74	-0.0754	72	0.3508	202	I43	-0.150
					73	0.5017	201	I52	-0.121
XIII.	I,4-Двоксан				74	0.7010	I85	I47	-0.0999*
60	I.0000	I65	229	0.142	75	I.0000	-	-	-0.0691**)
					XVI.	Пиридин			
XIV.	Диэтиловый эфир				76	0.03656	254	I62	-0.195
61	0.1008	215	I36	-0.199	77	0.1752	212	I78	-0.0759
62	0.2293	211	I45	-0.163	78	0.2832	208	202	-0.0127
63	0.3421	210	I57	-0.126	79	0.4192	I87	210	0.0504
64	0.5027	201	I63	-0.0910	80	0.6491	I46	212	0.162*
65	0.6518	I97	I79	-0.0416	81	I.0000	-	-	0.279**)
66	0.8040	I97	I92	-0.0112	XVII.	Газовая фаза			
67	0.9017	I90	I99	0.0201*	82	-	-	-	-0.750***)
68	I.0000	-	-	0.0294**)					

*) Данные получены экстраполяцией зависимостей $\lg \frac{\epsilon_{\text{с=о}}^{\text{чис}}}{\epsilon_{\text{с=о}}^{\text{гош}}} = f(N_s)$ на $N_s = 1$.

**) Величина, рассчитанная на основании оптических пропусканий (T) в максимумах полосы $\nu_{\text{с=о}}$.

ний интегральных интенсивностей полос отдельных ротационных форм α -хлорацетофенона.

Учитывая сказанное выше, а также то, что интенсивности полос $\nu_{\text{с=о}}$ в максимуме являются значительно менее чувствительными к асимметрии контура полос, вызванной межмолекулярными взаимодействиями, чем интегральные интенсивности⁶, для количественного описания конформационного равновесия α -хлорацетофенона нами использовались молярные коэффициенты поглощения в максимуме полос $\nu_{\text{с=о}}$ ($\epsilon_{\text{с=о}}^{\text{гош}}$ и $\epsilon_{\text{с=о}}^{\text{чис}}$ - $\text{м}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

В таблице I приведены величины $\epsilon_{\text{с=о}}^{\text{гош}}$ и $\epsilon_{\text{с=о}}^{\text{чис}}$, а также логарифмы их отношения для изученных нами систем.

Из определения $\epsilon_{\text{с=о}}^{\text{гош}}$ и $\epsilon_{\text{с=о}}^{\text{чис}}$ следует:

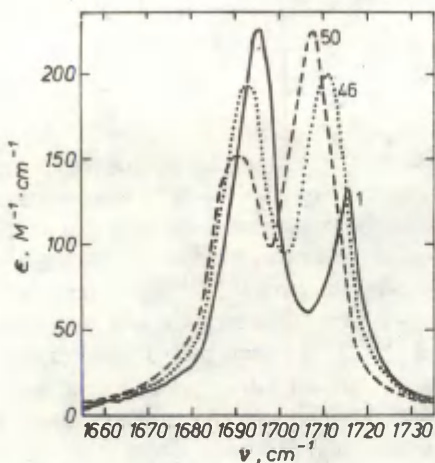


Рис.1. Контуры полос $C=O$ -валентных колебаний α -хлорацетофенона в различных растворителях, $30^{\circ}C$. Нумерация соответствует табл. I.

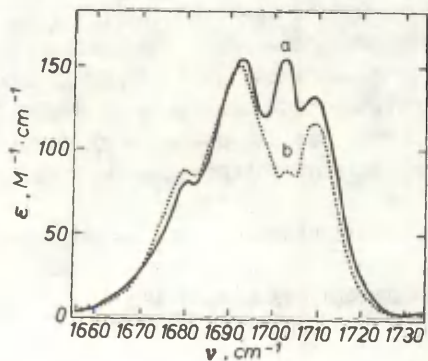


Рис.2. Контуры полос $C=O$ -валентных колебаний α -хлорацетофенона в 2-пропанол (а) и циклогексанол (б), $30^{\circ}C$.

$$\varepsilon_{0=0}^{\text{гош(цис)}} = \varepsilon_0^{\text{гош(цис)}} \frac{C_{\text{гош(цис)}}}{C}; \quad (2)$$

$$\lg \frac{\varepsilon_{0=0}^{\text{цис}}}{\varepsilon_{0=0}^{\text{гош}}} = \lg \frac{\varepsilon_0^{\text{цис}}}{\varepsilon_0^{\text{гош}}} + \lg K, \quad (3)$$

где $\varepsilon_0^{\text{гош(цис)}}$ — абсолютные молярные коэффициенты поглощения конформеров α -хлорацетофенона; C — его аналитическая концентрация; K — константа конформационного перехода. Сравнительно небольшие (15–20%) изменения суммы интенсивностей $\varepsilon_{C=0}^{\text{гош}}$ и $\varepsilon_{C=0}^{\text{цис}}$ и симбатность частот $\nu_{C=0}^{\text{гош(цис)}}$ позволили нам сделать предположение, что при варьировании среды характер изменения величин $\varepsilon_0^{\text{гош(цис)}}$ такой же. В этом случае величина $\lg \varepsilon_0^{\text{цис}}/\varepsilon_0^{\text{гош}}$ в уравнении (3) остается приблизительно постоянной, что делает возможным оценить изменения конформационных энергий α -хлорацетофенона ($\Delta\Delta F$) при переходе от циклогексана к любому из изученных растворителей. В частности, при переходе к нитробензолу величина $\Delta\Delta F$, определенная как $\text{RT} \ln \frac{(\varepsilon_{C=0}^{\text{цис}}/\varepsilon_{C=0}^{\text{гош}})_{\text{НБ}}}{(\varepsilon_{C=0}^{\text{цис}}/\varepsilon_{C=0}^{\text{гош}})_{\text{ЦГ}}}$, равна $2.60 \cdot 10^3$ Дж·моль⁻¹.

Поведение величины $\Delta\Delta F$ при изменении состава других изученных нами систем иллюстрируется зависимостью $\lg \varepsilon_{C=0}^{\text{цис}}/\varepsilon_{C=0}^{\text{гош}}$ от мольной доли добавляемого к циклогексану растворителя S на рис.3. Увеличение степени выпуклости указанных кривых на начальных участках концентрационной оси при возрастании полярных свойств S -компонента (рис.3), по-видимому, можно объяснить усилением избирательной сольватации α -хлорацетофенона молекулами S .

Для количественной оценки влияния среды на конформационное равновесие α -хлорацетофенона мы применили уравнение, аддитивно учитывающее неспецифические и специфические свойства растворителей⁸:

$$\lg \varepsilon_{C=0}^{\text{цис}}/\varepsilon_{C=0}^{\text{гош}} = \left(\lg \varepsilon_{C=0}^{\text{цис}}/\varepsilon_{C=0}^{\text{гош}} \right)_0 + yY + pP + bB + eE, \quad (4)$$

где $\left(\lg \varepsilon_{C=0}^{\text{цис}}/\varepsilon_{C=0}^{\text{гош}} \right)_0$ — значение $\lg \varepsilon_{C=0}^{\text{цис}}/\varepsilon_{C=0}^{\text{гош}}$ в газовой

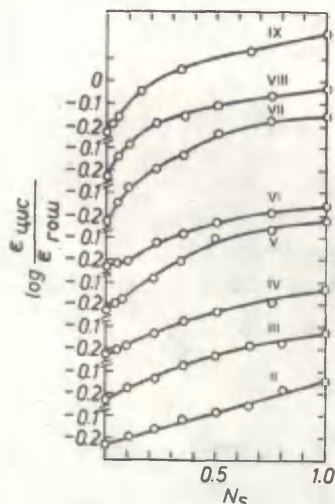


Рис.3. Зависимости $\lg \frac{\epsilon_{\text{цис}}}{\epsilon_{\text{гош}}}$ от состава растворителя, 30°C. Нумерация кривых соответствует табл. I.

фазе; $Y = \frac{\epsilon - I}{\epsilon + 2}$ и $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ — функции полярности и поляризуемости; В и Е — параметры общей основности⁹ и общей кислотности¹⁰ растворителей, а у, р, b и е — чувствительности конформационной свободной энергии *Л*-хлорацетофенона к изменению этих свойств растворителя. Значения регрессионных коэффициентов в уравнении (4) вычисляли по методу наименьших квадратов на ЭВМ "Мир-1".

Для растворителей № I, 8, 15, 22, 29, 43, 56, 59, 60, 68, 75 и 81 было получено следующее численное решение уравнения (4):

$$\lg \frac{\epsilon_{\text{цис}}}{\epsilon_{\text{гош}}} = -(5.76 \pm 1.82) \cdot 10^{-1} + (5.62 \pm 0.89) \cdot 10^{-1} Y + (9.77 \pm 6.93) \cdot 10^{-1} R + (1.85 \pm 0.92) \cdot 10^{-4} B + (7.00 \pm 1.40) \cdot 10^{-2} E, \quad (5)$$

$$S = 0.0507 \text{ (9.9\%)}, R = 0.963, n = 12.$$

Сравнение свободного члена полученной зависимости с величиной -0.750, полученной из ИК-спектров *Л*-хлорацетофенона в парах (табл. I), показывает, что зависимость (5) статистически надежна.

Ранее⁶ нами было показано, что с возрастанием полярности, поляризуемости, нуклеофильности и электрофильности растворителей полосы $\nu_{\text{C=O}}$ отдельных ротационных форм *Л*-хлорацетофенона смещаются в низкочастотную область. При этом понижение частоты $\nu_{\text{C=O}}$ происходит значительно быстрее. Очевидно, что понижение частот карбонильного дублета *Л*-хлорацетофенона с ростом неспецифических и специфических свойств растворителей связано с уменьшением порядков карбонильных связей отдельных конформеров. В этом случае следовало ожидать

дать, что полевое взаимодействие между связями C=O и C-Cl будет уменьшаться более быстро в цис-конформере, что, по-видимому, вызывает снижение конформационной свободной энергии молекул α -хлорацетофенона. Действительно, зависимость (5) содержит только положительные знаки при членах, характеризующих вклады различных свойств растворителей при смещении ротационного равновесия α -хлорацетофенона в сторону цис-формы.

Кроме того, нами было прослежено влияние порядков карбонильных связей отдельных конформеров α -хлорацетофенона непосредственно на положение конформерного равновесия. С этой целью величины $\lg \varepsilon_{\text{C=O}}^{\text{цис}} / \varepsilon_{\text{C=O}}^{\text{гош}}$ (табл. I) были прокоррелированы с частотами в максимумах полос $\nu_{\text{C=O}}$. Была получена следующая зависимость:

$$\lg \varepsilon_{\text{C=O}}^{\text{цис}} / \varepsilon_{\text{C=O}}^{\text{гош}} = (6.36 \pm 1.57) \cdot 10^{-1} + (1.18 \pm 1.17) \cdot 10^{-2} (\nu_{\text{C=O}}^{\text{гош}} - 1700) - (4.98 \pm 0.63) \cdot 10^{-2} (\nu_{\text{C=O}}^{\text{цис}} - 1700), \quad (6)$$

$$S = 0.0415 \quad (8.14\%), \quad R = 0.948, \quad n = 81.$$

Подстановка в уравнение (6) значений частот $\nu_{\text{C=O}}^{\text{гош}} = 1708.7 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{C=O}}^{\text{цис}} = 1730 \text{ см}^{-1}$, полученных из спектров паров α -хлорацетофенона⁶ дает значение $\lg \varepsilon_{\text{C=O}}^{\text{цис}} / \varepsilon_{\text{C=O}}^{\text{гош}}$, равное -0.755 ± 0.448 , что согласуется с экспериментальной величиной -0.750 .

Уравнение (6) показывает, что свободная конформационная энергия α -хлорацетофенона не зависит от частот C=O-валентных колебаний гош-формы и коррелирует лишь с частотами карбонильного поглощения цис-формы. Действительно, взаимная ориентация карбонильного и галогенметильного фрагментов молекулы в цис-форме соответствует максимальному полевому взаимодействию связей C=O и C-Cl. При этом, увеличение порядка карбонильной связи в цис-конформере, по-видимому, способствует возрастанию репульсивных взаимодействий между указанными фрагментами молекул и сдвигу конформерного равновесия в сторону гош-формы. Последнее находит свое отражение на зависимости (6) в отрицательном знаке чувствительности

$\lg \varepsilon_{\text{C=O}}^{\text{цис}} / \varepsilon_{\text{C=O}}^{\text{гош}}$ к изменению частоты $\nu_{\text{C=O}}$ цис-конформера.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты

показывают, что конформационная структура Δ -хлорацетофенона в значительной степени определяется характером его межмолекулярных взаимодействий с молекулами растворителя. При этом возрастание как неспецифических, так и специфических свойств растворителя сдвигает конформационное равновесие в сторону образования цис-формы. Показано также, что свободная энергия конформационного перехода Δ -хлорацетофенона коррелирует с частотами карбонильного поглощения цис-конформеров.

Литература

1. Б.А.Арбузов, И.И.Лапкин, И.М.Хаматуллина, А.М.Камалутдинова, Ф.Г.Сайткулова, С.Г.Вульфсон, А.Н.Верещагин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 80 (1978).
2. B.Subrahmanyam, G.Venkateshwerlu, D.D.Patnaik, E.R.Padmavathi, Proc.Indian Acad.Sci.Chem.Sci., 89, 219 (1980).
3. L.J.Bellamy, R.L.Williams, J. Chem. Soc., 4294 (1957).
4. F.Allmer, J.Kriz and D.Doskocilova, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 38, 3252 (1973).
5. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс. Органические растворители. М., ИИЛ, 1958, 581 с.
6. В.М.Билобров, А.В.Аникеев, А.Ф.Попов, Реакц. способн. орган. соедин., 18, 188 (1981).
7. W.O.George and D.V.Nassid, J. Chem. Soc., Perkin II, 4, 400 (1972).
8. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л., "Химия", 1977, 359 с.
9. И.А.Коппель, А.И.Паю, Реакц. способн. орган. соедин., II, 121 (1974).
10. И.А.Коппель, А.И.Паю, Реакц. способн. орган. соедин., II, 139 (1974).
11. Л.М.Батунер, М.Е.Позин. Математические методы в химической технике. Л., "Химия", 1971, 824 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЗАМЕЩЕННЫХ
ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ.
XII. ГИДРОЛИЗ ТОЗИЛАТОВ С ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕ-
ЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК NaCl И NaClO₄

В.М.Нуммерт М.В.Пийрсалу

Тартуский государственный университет,
Лаборатория химической кинетики и катализа, г.Тарту ЭССР

Поступило 15 октября 1981 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза восьми-
замещенных фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ с электро-
нейтральными заместителями ($\text{X}=4\text{-NO}_2$, 3-NO_2 , 3-NH_2 ,
 4-NH_2 , 3-CH_3 , 2-NO_2 , 2-NH_2 , 2-OCH_3) в зависимости от
концентрации добавок NaCl и трех фенилтозилатов
($\text{X}=4\text{-NH}_2$, 2-OCH_3 , 2-NH_2) от концентрации NaClO₄ при
75°C.

В присутствии добавок NaCl обнаружены небольшие
положительные солевые эффекты, величина которых увели-
чивается с уменьшением скорости реакции.

Вычислены параметры электрофильности E для кон-
центрированных растворов NaCl и NaClO₄ ($\sqrt{\mu}=2,3$) и
для 7,75 моляльного раствора бромистого тетрабутилаmmo-
ния.

При изучении солевых эффектов для межionных реакций с
участием субстратов с зараженными заместителями было обнару-
жено, что величины солевых эффектов для одного и того же за-
ряженного заместителя зависят как от конкретной реакции, так
и от характера добавляемого нейтрального электролита^{I-II}.

Предполагалось¹², что в случае заряженных заместителей
суммарный солевой эффект складывается как из электростати-
ческого эффекта $\Delta \lg k_{el}$ так и из специфической составля-
ющей $\Delta \lg k_{sp}$. В случае электронейтральных заместителей ве-

личины солевых эффектов характеризуют только изменение интенсивности специфической сольватации при переходе от чистой воды к солевым растворам. Путем вычитания вклада специфической сольватации от суммарного солевого эффекта, для заряженных заместителей могут быть найдены величины солевых эффектов чисто электростатического характера.

В целях сравнения величин электростатических составляющих для заряженных заместителей, найденных исходя из данных щелочного гидролиза фенилбензоатов и фенилтозилатов в присутствии добавок NaCl и NaClO_4 для указанных двух реакций целесообразно изучить более подробно также величины солевых эффектов для электронейтральных заместителей, в зависимости как от природы последних, так и от добавляемого электролита. Данные о влиянии добавок NaClO_4 и NaCl на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенил- и алкилбензоатов, а также о кинетике щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов в присутствии добавок NaClO_4 в случае незаряженных заместителей приведены в предыдущих работах¹²⁻¹⁵.

В настоящей работе приводятся данные о влиянии добавок NaCl на кинетику щелочного гидролиза восьми замещенных фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ ($\text{X}=\text{4-NO}_2$, 3-NO_2 , 4-NH_2 , 3-NH_2 , 3-CH_3 , 2-NO_2 , 2-NH_2 , 2-OCH_3) и трех фенилтозилатов ($\text{X}=\text{4-NH}_2$, 2-OCH_3 , 2-NH_2) в присутствии добавок NaClO_4 при 75°C .

Экспериментальная часть.

Получение и характеристика исследованных замещенных фенилтозилатов и методика кинетических измерений приведены в работах^{16, 17}. Кинетические измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях при большом избытке щелочи. Константы скорости второго порядка k_2 вычислялись путем деления псевдомономолекулярных констант скорости k_1 на концентрацию щелочи. При каждой концентрации соли было поставлено 2-6 параллельных опытов, по данным для которых вычислялись арифметические средние значения для константы скорости второго порядка k_2 .

Таблица I.

Константы скорости щелочного гидролиза замещенных фенил-
тозилатов $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ в присутствии добавок
 NaCl и NaClO_4 при 75°C

X	$10^3 k_{\text{NaOH}}$ (М)	$C_{\text{соль}}$ (М)	$10^2 \cdot k_2 \cdot I$ (М ⁻¹ · сек ⁻¹)	n^*	λ^{**} (нм)
I	2	3	4	5	6
Добавки NaCl					
4- NO_2	4,44	-	$21,6 \pm 0,3$	4	410
	4,44	1,00	$20,5 \pm 0,8$	2	
	4,44	4,00	$21,8 \pm 1,6$	2	
	4,44	4,84	$21,2 \pm 1,2$	4	
3- NO_2	4,44; II, I	-	$14,5 \pm 0,8$	4	250
	4,04	1,00	$14,9 \pm 0,7$	2	
	4,04; 4,44	4,00	$18,2 \pm 1,6$	5	
	4,44	4,84	$18,9 \pm 1,8$	3	
3- CH_3	44, I; III; 326	-	$0,613 \pm 0,028$	13	245
	44,4	3,24	$0,788 \pm 0,014$	3	
	44,4	4,00	$0,877 \pm 0,087$	6	
	44,4	4,84	$0,653 \pm 0,016$	2	
3- NH_2	40,4; IOI	-	$0,483 \pm 0,022$	7	236
	40,4	1,00	$0,417 \pm 0,010$	4	
	40,4	4,00	$0,779 \pm 0,023$	4	
	40,4	4,84	$0,752 \pm 0,107$	2	
4- NH_2	44,4; IOI	-	$0,211 \pm 0,004$	6	236
	40,4; 44,4	1,00	$0,271 \pm 0,021$	2	
	40,4; 44,4	4,00	$0,324 \pm 0,019$	6	
	44,4	4,84	$0,377 \pm 0,014$	3	
2- NO_2	2,02	-	$70,1 \pm 2,6$	4	410
	2,02	1,00	$79,4 \pm 2,9$	2	
	2,02	4,00	$73,1 \pm 8,3$	2	
	2,02; 4,04	4,84	$64,9 \pm 2,5$	6	

* Число опытов при данной концентрации соли.

** Рабочая длина волны (нм).

(Продолжение таблицы I)

I	!	2	!	3	!	4	!	5	!	6
2-ОСН ₃		20,2; 101		-		0,765 ± 0,035		8		245
		20,2		1,00		1,01 ± 0,06		2		
		20,2		3,24		1,63 ± 0,07		4		
		20,2		4,00		1,49 ± 0,08		9		
2-NH ₂		20,2; 101		-		1,06 ± 0,02		7		240
		20,2		1,00		0,895 ± 0,120		2		
		20,2		4,00		1,52 ± 0,04		3		
		20,2		4,84		1,64 ± 0,08		4		
Добавки NaClO ₄										
4-NH ₂		40,0		5,29		0,138 ± 0,014		3		236
2-ОСН ₃		20,0; 40,0		5,29		0,710 ± 0,020		3		245
2-NH ₂		20,0; 40,0		5,29		0,709 ± 0,071		3		240

Величины $k_2(M^{-I}, \text{сек}^{-I})$ щелочного гидролиза восьми замещенных фенолтозилатов при различных концентрациях NaCl и трех фенолтозилатов при концентрации NaClO₄ 5,29 ($\sqrt{\mu} = 2,3$) приведены в таблице I. Там же указано число параллельных опытов для каждой концентрации соли и длины волны λ , при которых проводились измерения.

На рисунке I представлена зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ (μ -ионная сила) для щелочного гидролиза замещенных фенолтозилатов в присутствии добавок NaCl.

Обсуждение результатов.

Величины солевых эффектов

$$\Delta \lg k_{js}^x = \lg k_{js}^x - \lg k_{jo}^x \quad (I)$$

(k_{js} - константа скорости в присутствии нейтральной соли, k_{jo} - константа скорости при нулевой концентрации добавляемого электролита, индексы x и j обозначают заместитель и реакцию, соответственно) для щелочного гидролиза замещенных фенолтозилатов в присутствии добавок NaCl и NaClO₄ приведены в таблице 2.

Для 4-NO₂ и 2-NO₂ фенилтозиалата заметной зависимости константы скорости от концентрации добавляемого электролита NaCl не было обнаружено. Для всех других изученных фенилтозилатов (3-NO₂, 3-CH₃, 3-NH₂, 4-NH₂, 2-NH₂, 2-OCH₃) в присутствии добавок NaCl были обнаружены не большие положительные солевые эффекты.

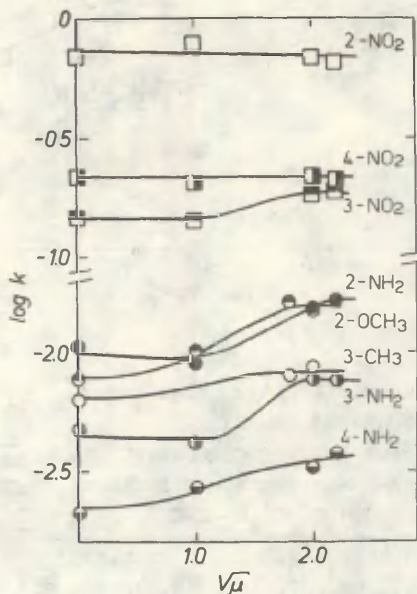
Таблица 2.

Величины $\lg k_{jo}^x$, $\lg k_{js}^x$ и $\Delta \lg k_{js}^x = \lg k_{js}^x - \lg k_{jo}^x$ для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $C_6H_4SO_2OC_6H_4-X$ в присутствии добавок NaCl и NaClO₄ при 75°C.

X	$\lg k_{jo}^x$	$\sqrt{\mu}(\text{NaCl})=2,0$		$\sqrt{\mu}(\text{NaCl})=2,2$ и $2,2^{\text{ж}}$	
		$\lg k_{js}^x$	$\Delta \lg k_{js}^x$	$\lg k_{js}^x$	$\Delta \lg k_{js}^x$
4-NO ₂	-0,666	-0,674	-0,008	-0,670	-0,004
3-NO ₂	-0,839	-0,724	-0,115	-0,733	0,106
3-CH ₃	-2,213	-2,073	0,140	-2,082	0,131
3-NH ₂	-2,317	-2,124	0,193	-2,114	0,203
4-NH ₂	-2,676	-2,424	0,252	-2,466	0,210
2-NO ₂	-0,154	-0,188	-0,034	-0,175	-0,021
2-NH ₂	-1,975	-1,785	0,190	-1,799	0,176
2-OCH ₃	-2,116	-1,837	0,289	-1,818	0,298
$\sqrt{\mu}(\text{NaClO}_4) = 2,3$					
4-NH ₂	-2,676	-2,860	-0,184		
2-OCH ₃	-2,116	-2,149	-0,033		
2-NH ₂	-1,975	-2,149	-0,175		

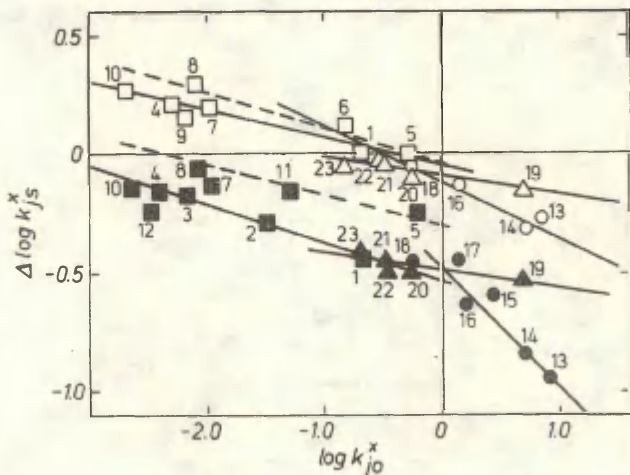
* Величина $\lg k_{js}^x$ вычислялась как арифметическое среднее из величин $\lg k_{js}^x$ при $\sqrt{\mu} = 2,0$ и $\sqrt{\mu} = 2,2$.

Интересно отметить, что заметное увеличение константы скорости прибавлением хлористого натрия наблюдается только при больших концентрациях соли ($C_{NaCl} > 1$), а небольшие добавки $NaCl$ на константы скорости практически не влияют (см. рис. 1).



Р и с . 1. Зависимость lgk от $\sqrt{\mu}$ для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $CH_3C_6H_4SO_2OC_6H_4-X$ в присутствии добавок $NaCl$ при $75^\circ C$.

Величины найденных солевых эффектов Δlgk_{js}^x линейно зависят от значений lgk_{jo}^x (см. рис. 2 и 3):



Р и с . 2. Зависимость $\Delta \lg k'_{js} = \lg k'_{js} - \lg k'_{jo}$ от $\lg k'_{jo}$.
Обозначения точек:

Светлые точки - с добавкой $\text{NaCl} (\sqrt{\mu}=2,2)$,
наполненные точки - с добавкой $\text{NaClO}_4 (\sqrt{\mu}=2,3)$

1. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X+CH}^-$, 75°C (□, ■)

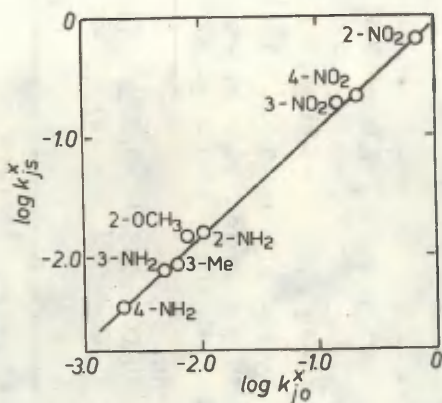
1.4- NO_2 ; 2.3- Cl ; 3.Н; 4.3- NH_2 ; 5.2- NO_2 ;
6.3- NO_2 ; 7.2- NH_2 ; 8.2- OCH_3 ; 9.3- CH_3 ;
10.4- NH_2 ; 11.2- F ; 12.2- CH_3 .

2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X+CH}^-$, 50°C (○, ●)

13. 4- NO_2 ; 14. 2- NO_2 ; 15. 2- F ;
16. Н; 17. 3- NH_2 ; 18. 2- CH_3 .

3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO-X+CH}^-$, 50°C (△, ▲)

19. CH_2Cl ; 20. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; 21. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$;
22. CH_3 ; 23. CH_2CH_3 .



Р и с . 3. Зависимость $\lg k_{js}^X$ от $\lg k_{jo}^X$ для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $\text{OH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ в присутствии добавок NaCl ($\sqrt{\mu} = 2,2$), при 75°C .

$$\Delta \lg k_{js}^X = a_{js} \lg k_{jo}^X + b_s \quad (2)$$

или

$$\lg k_{js}^X = (a_{js} + 1) \lg k_{jo}^X + b_s \quad (3)$$

Результаты обработки данных согласно уравнениям (2) и (3) приведены в таблице 3.

Зависимости $\lg k$ от ζ^0 для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов в воде и в концентрированных водных растворах NaCl ($\sqrt{\mu} = 2,2$) и NaClO_4 ($\sqrt{\mu} = 2,3$) при 75°C описываются следующими уравнениями:

Таблица 3

Величины a и b для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $\text{ON}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{ON}_2$ при 75°C в присутствии добавок NaCl .

Замести- тели I	$\sqrt{\mu}(\text{NaCl}) = 2,2$				$\sqrt{\mu}(\text{NaOl}) = 2,0$ и $2,2$			
	a	b	n	mx	a	b	n	mx
1. $4-\text{NO}_2, 3-\text{NO}_2, 3-\text{CH}_3, 4-\text{NH}_2$	$-0,093 \pm 0,029(2)$ $-0,093 \pm 0,029(3)$ $-0,089 \pm 0,025(3)$	$-0,024 \pm 0,072$ $-0,024 \pm 0,072$ $-0,034 \pm 0,096$	5 5 19	-0,082 -0,082 -0,077	$0,026(2)$ $0,026(3)$ $0,015(3)$	$-0,016 \pm 0,066$ $-0,016 \pm 0,066$ $-0,010 \pm 0,080$	5 5 39	2,2 2,2 2,2
2. $2-\text{NO}_2, 2-\text{NH}_2, 2-\text{OCH}_3$	$-0,161 \pm 0,008(2)$ $-0,147 \pm 0,035(3)$ $-0,155 \pm 0,017(3)$	$-0,059 \pm 0,016$ $-0,061 \pm 0,074$ $-0,063 \pm 0,068$	3 3 18	-0,139 -0,140 -0,148	$0,017(2)$ $0,047(3)$ $0,015(3)$	$-0,046 \pm 0,098$ $-0,047 \pm 0,098$ $-0,051 \pm 0,072$	3 3 28	3 3 2,2
3. $4-\text{NO}_2, 3-\text{NO}_2, 3-\text{CH}_3, 4-\text{NH}_2, 2-\text{OCH}_3$	$-0,110 \pm 0,023(2)$ $-0,110 \pm 0,023(3)$ $-0,095 \pm 0,008(3)$	$-0,037 \pm 0,068$ $-0,027 \pm 0,073$ $-0,010 \pm 0,010$	8 8 37	-0,101 -0,100 -0,102	$0,025(2)$ $0,025(3)$ $0,012(3)$	$-0,026 \pm 0,073$ $-0,027 \pm 0,073$ $-0,024 \pm 0,088$	8 8 67	8 8 2,2

* В скобках указано уравнение, согласно которому были вычислены величины a и b .

** В графе "n" указано общее число данных (точек), подвергнутых регрессионной обработке. Согласно уравнению (3) данные были обработаны по двум разным способам: к обработке подвергались либо арифметические средние значения $\lg k_2$, либо величины $\lg k_2$ для всех опытов.

*** При вычислении величин a и b использовали значения $\lg k_2$ при $\sqrt{\mu}=2,0$ и $\sqrt{\mu}=2,2$.

$$\lg k(\text{H}_2\text{O}) = (-2,066 \pm 0,004) + (1,719 \pm 0,024) \zeta^\circ$$

$$s = 0,026 \quad r = 0,9995$$

$$\lg k(\text{NaCl}_{\text{aq}}) = (-1,922 \pm 0,017) + (1,577 \pm 0,091) \zeta^\circ$$

$$s = 0,097 \quad r = 0,991$$

$$\lg k(\text{NaClO}_{4\text{aq}}) = (-2,347 \pm 0,091) + (1,283 \pm 0,116) \zeta^\circ$$

$$s = 0,081 \quad r = 0,983$$

При расчетах использовались "рекомендованные" значения ζ° , приведенные в таблицах¹⁸.

При переходе от воды к концентрированному водному раствору NaCl ($\sqrt{\mu} = 2,2$) величина ρ° падает меньше, чем это наблюдается при переходе от воды к водному раствору NaClO_4 с такой же концентрацией соли.

В одной из предыдущих работ¹⁹ было найдено, что

$$\rho_{js}^\circ - \rho_{j(\text{H}_2\text{O})}^\circ = (-0,0842 + 0,0056)(E_s - E_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (4)$$

где E_s и $E_{\text{H}_2\text{O}}$ - параметры электрофильности (общей кислотности) для данной среды s и воды соответственно^{20,21}.

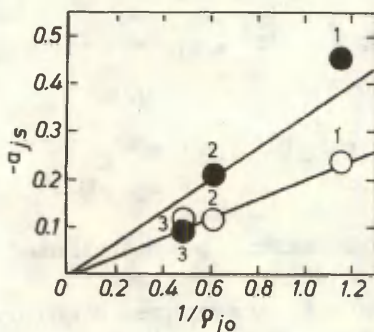
Уменьшение величины ρ_{js}° по сравнению с водой, т.е. отрицательное значение $\rho_{js}^\circ - \rho_{j(\text{H}_2\text{O})}^\circ$, а также отрицательное значение a_{js} свидетельствует²⁰ том, что электрофильность такой среды превосходит таковую для воды. Для солевых растворов такой вывод вполне соответствует ожидаемому. Например, найдено²², что параметр электрофильности E для 4,5 молярного водного раствора хлорида лития равен 28,4.

Исходя из соотношения (4) вычислялись значения электрофильности для концентрированного водного раствора

$$\text{NaCl}(\sqrt{\mu}=2,2) \quad E = 24,0 \quad \text{и}$$

$$\text{NaClO}_4(\sqrt{\mu} = 2,3) \quad E = 26,6, \quad \text{а}$$

также для 7,75 молярного водного раствора $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$, $E = 9,8$.



Р и с . 4. Зависимость a_{js} от $1/\rho_{jo}$.

1. $C_6H_5COOC_6H_4-X+OH^-$, $50^\circ C$

2. $OH-C_6H_4SO_2OC_6H_4-X+OH^-$, $75^\circ C$

3. $C_6H_5COO-X+OH^-$, $50^\circ C$.

Светлые точки - с добавкой $NaCl(\sqrt{\mu}=2,2)$;

наполненные точки - с добавкой $NaClO_4(\sqrt{\mu}=2,3)$.

При расчетах величин \bar{E} использовались средние значения разностей $(\rho_s^\circ - f_s^\circ)$, найденные исходя из зависимости a_{js} от $1/\rho_{jo}$ (рис. 4) для щелочного гидролиза фенилбензоатов, фенилтозилатов и алкилбензоатов, согласно уравнению¹⁴:

$$a_{js} \rho_{js}^\circ = \rho_s^\circ - f_s^\circ \quad (5)$$

Для водного раствора $NaCl(\sqrt{\mu}=2,2)$ было найдено

$$\rho_s^\circ - f_s^\circ = -0,187 \pm 0,014 ,$$

а для водного раствора $NaClO_4(\sqrt{\mu}=2,3)$

$$\rho_s^\circ - f_s^\circ = -0,404 \pm 0,053$$

При вычислении величины E для 7,75 моляльного раствора Bu_4NBr использовалось среднее значение $\rho_s^\circ - \rho^\circ = 1,03$, опубликованное ранее.²³

Добавки NaClO_4 увеличивают электрофильность среды больше, чем добавки NaCl . В то же время добавление к воде $n\text{-BuNBr}$ существенно уменьшает электрофильность среды и параметр E для 7,75 моляльного раствора бромистого тетрабутиламмония сравнимый с параметром электрофильности для 85%-го водного диметилсульфоксида.

Интересно отметить, что аналогичный вывод следует из данных для солевых эффектов сольволиза трифенилхлорметана в присутствии добавок различных солей²⁴⁻²⁶. Найдено, что по сравнению с хлоридами с катионами относительно небольшими размерами, добавки перхлоратов значительно повышают, а добавки Bu_4NCl уменьшают скорость сольволиза.

Найденная последовательность параметров электрофильности E для концентрированных водных растворов NaCl , NaClO_4 и $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ может быть объяснена скорее всего исходя из модели структуры водных растворов электролитов.

Согласно Френку и Эвансу²⁷⁻³² ионы можно подразделить на упорядочивающие и разупорядочивающие структуру воды. Добавление минеральных солей к воде нарушают сетку водородных связей в воде, тем самым увеличивая способность воды к образованию водородных связей с другими растворенными веществами. Среди разупорядочивающих структуру воды ионов перхлорат-ион является одним из наиболее действенных³⁰.

Характер взаимодействия ионов Bu_4N^+ с молекулами воды в растворе принципиально отличается от взаимодействия ионов и молекул воды в случае растворов минеральных солей²⁷⁻³². Ионы Bu_4N^+ стабилизируют структуру воды в растворе, тем самым увеличивая количество водородных связей. Электрофильность такой водной среды существенно подавлена.

Величина b_s , найденная для щелочного гидролиза фенилтозилатов в концентрированном растворе NaCl ($\sqrt{\mu} = 2,2$) (см. табл. 3, рис. 3) практически совпадает с величинами b_s , вычисленными для этой же среды, исходя из данных щелочного гидролиза как фенил-, так и алкилбенхоатов¹⁴.

Следует отметить, что величина b_s оказалась постоянной для данной среды также при исследовании кинетики щелочного гидролиза фенилтозилатов, фенил- и алкилбензоатов в концентрированном растворе NaClO_4^{14} , а также при исследовании данных pK_a карбоновых кислот, фенолов и аминов в 7,75 моляльном растворе тетрабутиламмоний бромида³³.

Литература

1. В.М. Маремяэ, Т.О. Пюсса, В.А. Пальм, Реакц.способн. орг.соедин., 8, 127(1971).
2. В.М. Маремяэ, В.А. Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 8, 591(1971).
3. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм, Реакц. способн.орг.соедин., 9, 697(1972).
4. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм, Реакц. способн.орг.соедин., 9, 871(1972).
5. В.М. Нуммерт (Маремяэ), М.К. Уудам, Реакц.способн.орг. соедин., 10, 863(1973).
6. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 579(1975).
7. В.М. Нуммерт, М.К. Уудам, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 599(1975).
8. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 609(1975).
9. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 911(1975).
10. В.М. Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., 13, 105(1976).
11. В.М. Нуммерт, М.В.Пийрсалу, Реакц.способн.орг.соедин., 16, 250(1979).
12. В.М. Нуммерт, М.В.Пийрсалу, Реакц.способн.орг.соедин., 14, 273(1977).
13. В.М. Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., 13, 547(1976).
14. В.М. Нуммерт, М.В.Пийрсалу, Реакц.способн.орг.соедин., 15, 249(1978).

15. В.М. Нуммерт, М.В. Рийрсаду, И.Г. Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., 15, 138(1978).
16. В.М. Маремяз, В.А. Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 1, (2) 85(1964).
17. В.М. Маремяз, Д.Б. Асенбуш, Реакц.способн.орг.соедин., 2, (1), 83(1965).
18. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, т.5 (II), М., 1979.
19. В.М. Нуммерт, Реакц.способн.орг.соедин., 19, 268 (1981). °
20. И.А.Коппель, А.И. Пау, Реакц.способн.орг.соедин., II, 139(1974).
21. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", 1973, стр. 332.
22. И.А. Коппель, А.И. Пау, М.М. Карельсон, Д.Б. Коппель, Реакц.способн.орг.соедин., 13, 463(1976).
23. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 17, 293(1980).
24. Y.Pocker, F.Buchholz, J.Am.Chem.Soc., 92, 2075(1970).
25. Y.Pocker, F.Buchholz, J.Am.Chem.Soc., 92, 4033(1970).
26. H.T.Leffek, Can.J.Chem., 48, 1(1970).
27. H.Frank, M.Evans, J.Phys.Chem., 49, 507(1945).
28. H.Frank, W.Wen, Disc.Paraday.Soc., 24, 133(1957).
29. H.Frank, Phys.Chem., 228, 364(1965).
30. F.Frank, Water, Vol 3, New York, London, 1973.
31. П.С. Ястремский, Г.В. Коковина, А.К. Лященко, О.Я. Самойлов, Д.А. Миргород, Ж.физ.химии, 49, 1442 (1975).
32. Д.А. Миргород, С.И. Сивакова, Ж.структ.химии, 20, 612 (1979).
33. В.М. Нуммерт, Реакц.способн.орг.соедин., 15, 423(1978).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ

ХУ. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ о-ОН-ФЕНИЛБЕНЗОАТА

В.М.Нуммерт, М.В.Пийрсалу, Т.О.Пюсса, А.А.Линнтам
Тартуский государственный университет, Лаборатория
химической кинетики и катализа, г.Тарту, ЭССР

Поступило 20 декабря 1982 г.

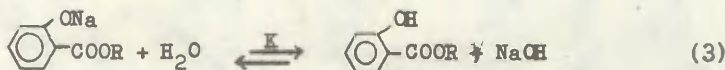
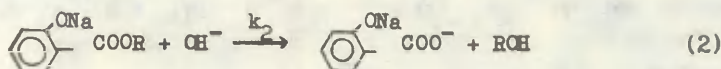
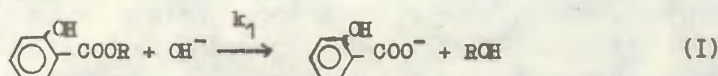
Исследована кинетика щелочного гидролиза о-ОН-фенилбензоата в воде при различных температурах в зависимости как от концентрации NaOH , так и от добавок нейтрального электролита NaCl и NaClO_4 .

Найдено, что при низких концентрациях щелочи в реакцию вступают как кислотная форма о-ОН-фенилбензоата, так и его анионная форма. При более высоких концентрациях щелочи и добавок нейтрального электролита наблюдается положительный солевой эффект.

Настоящая работа является продолжением систематического изучения солевых эффектов щелочного гидролиза бензоатов и тозилатов.

В одной из первых работ по этой серии¹ опубликованы данные о влиянии концентрации NaOH и NaCl на кинетику щелочного гидролиза о-ОН-фенилтозилата. В указанной работе нам не удалось обнаружить какой-либо зависимости константы скорости как от концентрации щелочи, так и от добавок нейтрального электролита NaCl в исследованном промежутке концентрации. Однако, позже, методом дифференциальной кондуктометрии² было установлено, что о-О⁻-фенилтозилат находится в исследованном растворе щелочи практически полностью в виде ионных пар.

Л.Пеккаринен и Э.Томмила³ исследовали щелочной гидролиз алкилсалицилатов в зависимости от концентрации щелочи и добавок нейтрального электролита в воде и в смесях спиртов с водой. Эти авторы пришли к выводу, что в реакции гидролиза принимают участие как кислотная, так и анионная форма салицилата, а между этими формами устанавливается равновесие:



Суммарная скорость реакции выражается следующим образом³:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1' + k_2[\text{OH}^-])(a - x) \quad (4)$$

где $k_1' = k \cdot K$

k — константа скорости второго порядка щелочного гидролиза OH-формы салицилата;

k_2 — аналогичная величина для анионной формы салицилата;

a — исходная и

$a-x$ — текущая концентрация салицилата.

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOR}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})\text{COOR}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \equiv \frac{\xi(b + \xi - \eta)}{a - x - \xi}$$

где b — исходная концентрация щелочи;

ξ — концентрация OH-формы салицилата;

η — концентрация соли $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})\text{COONa}$;

Предполагая, что $\xi \ll a - x$ можно записать

$$k[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOR}][\text{OH}^-] = k\xi(b + \xi - \eta) = k \cdot K(a - x)$$

Согласно вышеприведенной схеме реакции эффективная псевдомономолекулярная константа скорости k_1 должна линейно зависеть от концентрации щелочи. Наклон такой зависимости равен k_2 , а отрезок ординаты $k_1' = k \cdot K$:

$$k_1 = k_1' + k_2[\text{OH}^-] \quad (5)$$

В настоящей работе приводятся данные о кинетике щелочного гидролиза *о*-ОН-фенилбензоата в зависимости как от концентрации щелочи, так и от концентрации добавляемых электролитов NaCl и NaClO₄. С одной стороны проверяется применимость реакционной схемы Л.Пеккаринена и Э.Томмилы. С другой стороны, представлял интерес выяснить, каким образом добавки нейтральных электролитов влияют на скорость этой реакции.

Экспериментальная часть

о-ОН-фенилбензоат был синтезирован, исходя из пирокатехина ("Снешарол", ч.) и бензоилхлорида ("Reanal", х.ч.) в водном растворе⁴. Продукт перекристаллизовывался из воды. Т.пл. 133–134°C (лит. 130–131°C⁴). Найдено %: С 72,6; Н 4,58; О 24,39. Вычислено %: С 72,8; Н 4,67; О 22,4.

Изучалась зависимость кинетики щелочного гидролиза *о*-ОН-фенилбензоата от концентрации NaOH и добавок NaCl при 15, 25, 40 и 50°C, а также от добавок NaClO₄ при 50°C.

Более подробно методика этих измерений описана ранее⁵.

Кинетические измерения осуществлялись в псевдомономолекулярных условиях на спектрофотометре СФ-4А, снабженном ФЭУ и самописцем типа ЛР в основном при длине волны 234 нм. В целях сравнения некоторые измерения проводились также при длинах волны 260 нм и 320 нм (см. рис. I).

Следует отметить, что оптическая плотность при 234 нм характерна для ацильной части бензоата и изменение оптической плотности при $\lambda = 234$ нм соответствует уменьшению суммарной концентрации эфира в ходе реакций. Найдено,^{6,7} что максимум оптической плотности при 260 нм соответствует не -

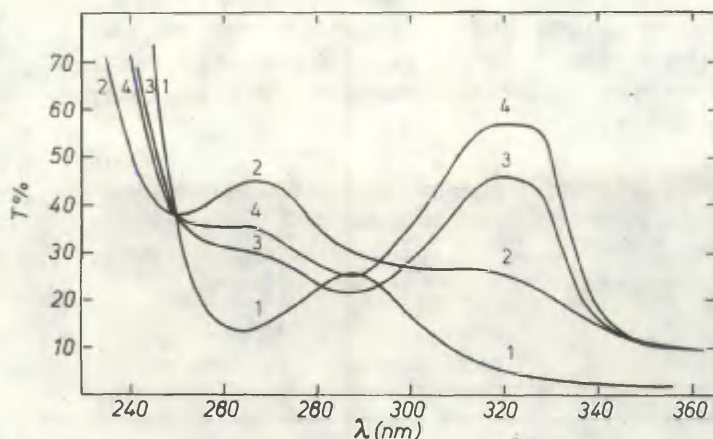
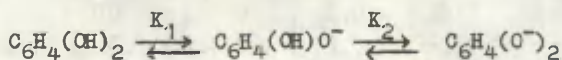


Рис. 1. Спектры о-ОН-фенилбензоата

1. до гидролиза в 0,01 н.растворе NaOH;
2. после гидролиза в 0,01 н.растворе NaOH;
3. после гидролиза в 0,1 н.растворе NaOH;
4. после гидролиза в 0,4 н.растворе NaOH.

диссоциированной форме пирокатехина, максимум при $\lambda = 320$ нм соответствует двукратно диссоциированной форме, а около 290–300 нм находится максимум для однократно диссоциированной формы пирокатехина. Вследствие установления равновесия между указанными формами пирокатехина



оптические плотности, определяемые при 260 нм и 320 нм, не могут отражать ход суммарной реакции и константы скорости, определяемые по изменению интенсивности оптической плотности при длинах волн 234, 260 и 320 не совпадают друг с другом (см. табл. 1).

При каждой концентрации щелочи и добавок нейтральных

электролитов ставилось 2-6 параллельных опытов и вычислялись арифметические средние полученных констант скорости. Константы скорости второго порядка (k_{II}) вычислялись путем деления констант скорости псевдомономолекулярной реакции на концентрацию щелочи.

Таблица I

Константы скорости щелочного гидролиза о-ОН-фенилбензоата при различных концентрациях NaOH в присутствии добавок NaCl и NaClO₄. В скобках указана средняя квадратическая ошибка среднего арифметического, $\lambda = 234$ нм

C_{NaOH} (М)	$C_{соль}$ (М)	$10^3 k_I$ (сек ⁻¹)	$10^2 k_{II}$ (М ⁻¹ .сек ⁻¹)	n*
1	2	3	4	5
Добавки NaCl 15°C				
0,0825	-	0,561 ± 0,007	0,680 ± 0,009	3
0,104	-	0,660 ± 0,027	0,635 ± 0,025	3
0,132	-	0,837 ± 0,035	0,634 ± 0,027	4
0,208	-	0,983 ± 0,022	0,472 ± 0,011	5
0,333	-	1,37 ± 0,04	0,411 ± 0,013	3
0,412	-	1,66 ± 0,02	0,403 ± 0,005	4
0,659	-	2,59 ± 0,01	0,393 ± 0,002	4
0,825	-	3,39 ± 0,07	0,410 ± 0,108	4
1,51	-	8,64 ± 0,13	0,572 ± 0,008	2
1,51	3,24	13,7 ± 0,3	0,909 ± 0,022	5
1,53	2,56	13,9 ± 0,4	0,909 ± 0,026	2
1,65	3,19	14,3 ± 0,2	0,865 ± 0,010	5
1,66	-	8,91 ± 0,10	0,537 ± 0,006	4
1,69	-	8,93 ± 0,05	0,528 ± 0,003	4
1,69	2,31	13,5 ± 0,1	0,796 ± 0,007	5
1,69	3,15	15,4 ± 0,1	0,909 ± 0,006	5
3,07	-	28,3 ± 1,3	0,926 ± 0,039	4

* Количество опытов при данной концентрации щелочи и соли.

Продолжение таблицы I

I	1	2	3	4	5
25°C					
0,0III	--	1,06 ± 0,03	9,49 ± 0,32	6	
0,0III	0,100	1,01 ± 0,11	9,10 ± 0,10	2	
0,0III	0,427	1,08 ± 0,19	9,73 ± 0,17	2	
0,0III	1,80	1,05 ± 0,06	9,46 ± 0,05	2	
0,0III	3,80	1,05 ± 0,05	9,46 ± 0,05	2	
0,0III**	-	1,62 ± 0,13	14,6 ± 0,11	3	
0,0III***	-, ,	0,645 ± 0,033	5,86 ± 0,030	2	
0,0394	-	1,33 ± 0,04	3,37 ± 0,09	4	
0,0797	-	1,70 ± 0,01	2,12 ± 0,01	4	
0,110	-	1,81 ± 0,03	1,67 ± 0,03	4	
0,110**	-	2,59 ± 0,11	2,35 ± 0,10	3	
0,110***	-	2,01 ± 0,01	1,81 ± 0,01	2	
0,160	-	2,17 ± 0,02	1,36 ± 0,02	3	
0,364	-	3,68 ± 0,04	1,01 ± 0,01	4	
0,411	-	4,08 ± 0,07	0,992 ± 0,017	2	
0,411**	-	4,72 ± 0,21	1,15 ± 0,15	3	
0,411***	-	2,23 ± 0,11	0,551 ± 0,029	3	
0,545	-	5,02 ± 0,04	0,921 ± 0,007	4	
0,798	-	7,18 ± 0,05	0,900 ± 0,006	4	
0,829	-	7,05 ± 0,03	0,851 ± 0,003	3	
0,912	-	8,46 ± 0,17	0,927 ± 0,018	5	
1,51	-	14,8 ± 0,3	0,980 ± 0,017	3	
1,51	3,24	28,8 ± 0,7	1,90 ± 0,05	3	
1,53	1,64	27,3 ± 0,1	1,78 ± 0,01	3	
1,60	-	18,4 ± 0,2	1,15 ± 0,02	5	
1,66	-	17,6 ± 0,1	1,06 ± 0,01	2	
1,82	3,34	37,5 ± 1,0	2,06 ± 0,05	4	
3,07	-	55,6 ± 1,1	1,81 ± 0,04	3	

Рис. 1. Рабочая длина волны $\lambda = 260$ нм.

*** Рабочая длина волны $\lambda = 320$ нм.

Продолжение таблицы I

I	!	2	!	3	!	4	!	5
---	---	---	---	---	---	---	---	---

40°C

0,0109	-		4,75 ± 0,10	43,6 ± 0,9	5
0,0361	-		4,40 ± 0,15	12,2 ± 0,4	5
0,0544	-		4,55 ± 0,07	8,36 ± 0,13	5
0,0912	-		5,92 ± 0,06	6,49 ± 0,07	5
0,109	-		6,09 ± 0,12	5,59 ± 0,11	5
0,132	-		6,10 ± 0,10	4,62 ± 0,08	3
0,181	-		7,57 ± 0,26	4,18 ± 0,14	3
0,240	-		8,54 ± 0,27	3,56 ± 0,11	5
0,308	4,54		16,2 ± 0,3	5,31 ± 0,06	5
0,320	-		10,3 ± 0,1	3,23 ± 0,03	3
0,330	-		10,6 ± 0,5	3,20 ± 0,14	5
0,455	-		12,9 ± 0,4	2,84 ± 0,09	5
0,542	-		16,1 ± 0,3	2,97 ± 0,05	3
0,616	1,92		23,2 ± 0,2	3,76 ± 0,04	4
0,639	-		19,5 ± 0,3	3,04 ± 0,05	3
0,640	-		17,2 ± 0,4	2,69 ± 0,06	4
0,640	3,36		27,3 ± 0,5	4,27 ± 0,07	5
0,640	4,20		30,2 ± 1,0	4,72 ± 0,16	5
0,912	-		24,6 ± 0,3	2,70 ± 0,03	3
1,54	-		43,4 ± 0,3	2,81 ± 0,02	4

50°C

0,0101	-		10,1 ± 0,1	100 ± 1	4
0,0101	4,83		7,21 ± 0,17	71,4 ± 1,7	5
0,0202	-		7,88 ± 0,63	39,0 ± 3,1	4
0,0299	-		9,13 ± 0,35	30,5 ± 1,2	4
0,0597	-		9,77 ± 0,37	16,4 ± 0,6	4
0,149	-		13,7 ± 0,3	9,19 ± 0,20	4
0,275	-		18,3 ± 0,5	6,66 ± 0,20	4
0,279	3,70		34,9 ± 1,2	12,5 ± 0,4	5
0,284	4,54		32,5 ± 0,6	11,4 ± 0,2	4
0,299	0,700		21,9 ± 0,1	7,32 ± 0,01	2

Продолжение таблицы I

I	1	2	3	4	5
0,299	1,66	24,9 ± 0,6	8,34 ± 0,19	4	
0,307	-	20,5 ± 0,4	6,66 ± 0,12	4	
0,307	3,70	30,1 ± 0,3	9,80 ± 0,07	4	
0,307	4,54	33,1 ± 0,9	10,8 ± 0,03	4	
0,455	-	27,4 ± 0,4	6,03 ± 0,09	5	
0,767	-	38,5 ± 0,7	5,03 ± 0,09	4	

Добавки NaClO_4

50°C

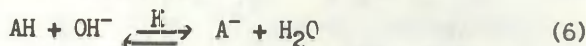
0,322	1,00	21,1 ± 0,4	6,55 ± 0,10	4
0,322	4,00	25,1 ± 0,3	7,80 ± 0,09	4
0,322	5,29	27,5 ± 1,0	8,54 ± 0,32	4

Константы скорости, измеренные при различных концентрациях NaOH и в присутствии добавок NaCl и NaClO_4 приведены в таблице I. Там же указано число параллельных опытов для каждой концентрации щелочи и добавок нейтрального электролита.

Обсуждение результатов

Зависимость определенных в этой работе эффективных значений констант скорости второго порядка k_{II} от $\sqrt{\mu}$ (рис.2) (μ - ионная сила) существенно отличается от аналогичных зависимостей, обычно наблюдаемых в случае реакции с участием ионов одного знака.

Если по аналогии с щелочным гидролизом алкилсалицилатов³ предположить, что в реакции щелочного гидролиза о-ОН-фенилбензоата также участвуют как кислотная, так и анионная формы, то можно писать:





$$K = \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]}$$

Через AH и A^- обозначены кислотная и анионная формы о-ОН-фенилбензоата.

Если исходить из уравнения для суммарной реакции

$$v = (k_1[AH] + k_2[A^-])[OH^-]$$

то эффективная константа псевдомомолекулярной реакции k_I может быть выражена следующим образом:

$$k_I = \left(\frac{k_1}{1 + K[OH^-]} + \frac{k_2 K [OH^-]}{1 + K[OH^-]} \right) [OH^-] \quad (9)$$

$$k_I \cdot \text{const} = k_1/K + k_2[OH^-] \quad (10)$$

$$\text{const} = \frac{1 + K[OH^-]}{K[OH^-]} \quad (11)$$

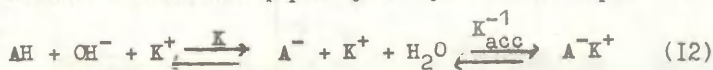
$$K = \frac{\bar{K}}{K_w}; \quad K_w - \text{ионное произведение воды.}$$

Уравнения (5) и (10) аналогичны: правые части идентичны, а левая часть в уравнении (10) отличается присутствием константы (const)(II).

В случае, как уравнения (5), так и (10) константа скорости второго порядка анионной формы k_2 может быть приравнена наклону зависимости от концентрации щелочи эффективных констант псевдомомолекулярной реакции k_I или величин $k_I \cdot \text{const}$. Значения констант скорости второго порядка k_1 для кислотной формы могут быть найдены исходя из соответствующих отрезков ординат.

Следует отметить, что применение уравнений (10) или (5) еще не означает, что в реакции участвуют кислотная и анионная формы согласно вышеприведенной схеме. Например,

уравнения (10 и (5) описывают также случай, когда в реакции параллельно с кислотной формой участвуют ионные пары:



$$K^1 = K \cdot K_{acc}^{-1} \quad (15)$$

В настоящей работе спектрофотометрическим методом определено ориентировочное значение $pK_a = 10,08$ для о-ОН-фенилбензоата при $25^\circ C$ (при $25^\circ C$ $pK_a = 9,45$ для пирокатехина⁸, а $pK_a = 10,11$ для о-OC₂H₅-фенола⁸).

Используя величину $pK_a = 10,08$ для о-ОН-фенилбензоата, можно оценить значения константы (II) для такого промежутка концентраций щелочи, который охвачен данными настоящей работы.

Например, в интервале щелочи от 0,01 до 0,1

$$\frac{1 + K[OH^-]}{K[OH^-]} = 1,01 \div 1,001$$

Следовательно, в случае $pK_a \ll 10$ и при $C_{OH^-} > 0,01$ значение константы (II) практически нестличимо от единицы и уравнения (5) и (10) идентичны. Более значимо отличается константа (II) от единицы при $pK_a \approx 10$ и при $C_{OH^-} < 0,01$. В таких условиях, по-видимому, не соблюдается условие $\frac{K}{a} \ll a$, взятое за основу при выводе уравнения (5).

Следовательно, при обработке наших данных по щелочному гидролизу о-ОН-фенилбензоата ($C_{OH^-} \gg 0,01$), согласно уравнению (10), константа (II) практически не отличается от единицы. Поэтому величины констант скорости второго порядка k_2 для щелочи гидролиза о-ОН-фенилбензоата были найдены исходя из начального линейного отрезка зависимости эффективных псевдомономолекулярных констант k_1 от концентрации щелочи (рис. 3). Величины констант скорости второго порядка k_1

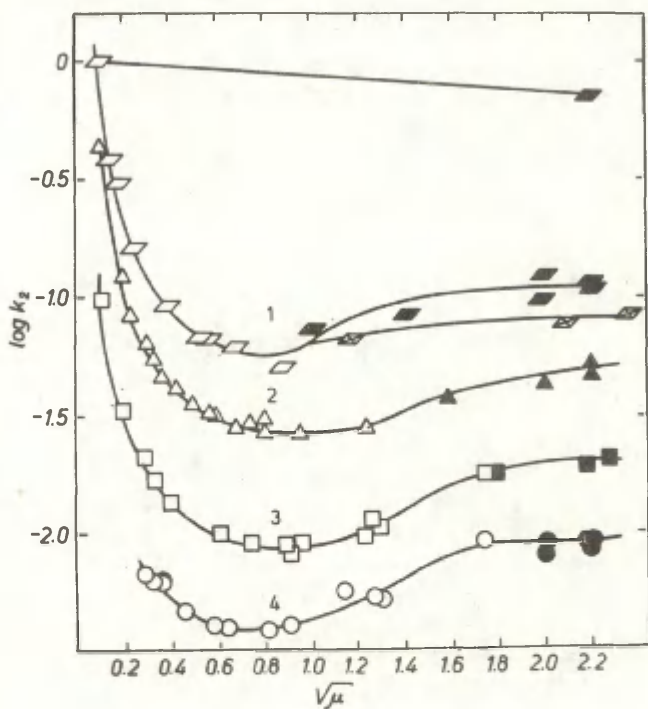


Рис. 2. Зависимость эффективных значений $\lg k_{II}$ щелочного гидролиза *o*-ОН-фенилбензоата от $\sqrt{\mu}$

1. 50°C (\square)

2. 40°C (\triangle)

3. 25°C (\square)

4. 15°C (\circ).

Заполненные точки - в присутствии NaCl;

\boxtimes - в присутствии NaClO₄.

для соответствующей кислотной формы были найдены исходя из значений отрезков ординат зависимостей k_I от C_{OH^-} (см. уравнение (10)).

Найденные величины констант скорости второго порядка k_2 для анионной формы k_2 (или ионных пар) и k_1 для кислотной формы щелочного гидролиза о-ОН-фенилбензоата при 15, 25, 40 и 50°C приведены в таблице 2. Там же указан промежуток концентрации щелочи, использованный при определении величин k_2 и k_1 .

В целях сравнения в таблице 2 приведены также значения k_2 и k_1 , вычисленные из величин k_I из таблицы I, согласно уравнению (10) для соединения с $pK_a = 11,0$ (т.е. в уравнении (10) $const \neq 1$).

Зависимости эффективных значений констант скорости второго порядка k_{II} от μ (см. рис.) также согласуются с выводом, согласно которому при щелочном гидролизе о-ОН-фенилбензоата принимают участие как кислотная, так и его анионная формы или ионные пары анионной формы, константы скорости для которых различаются около 10^3 раз. При относительно низких концентрациях щелочи константы k_{II} уменьшаются с увеличением концентрации щелочи, а при более высоких концентрациях щелочи (или ионной силы) константа k_{II} снова увеличивается с ростом концентрации щелочи (или ионной силы). Это свидетельствует о том, что при самых низких концентрациях щелочи в реакцию выступает в основном ОН-форма фенилбензоата. При увеличении концентрации щелочи увеличивается относительная скорость реакции с участием анионной формы или ионных пар анионной формы. При самых высоких концентрациях щелочи (или ионной силы) константа k_{II} снова увеличивается и наблюдается положительный солевой эффект.

Используя величину $pK_a = 10,08$ для о-ОН-фенилбензоата, константы скорости щелочного гидролиза анионной формы или ионных пар анионной формы и кислотной формы k_1 , можно оценить соотношение скоростей этих двух форм при различных концентрациях щелочи. Например, при 25°C, при $C_{OH^-} = 0,1$

Таблица 2

Параметры корреляции согласно уравнениям

$$k_I = k_1/K + k_2 [\text{OH}^-] \quad (5)$$

$$k_I \cdot \text{const} = k_1/K + k_2 [\text{OH}^-] (10)$$

Тем- пера- тура °C	$10^3 \cdot k_1/K =$ k_1'	$10^3 \cdot k_2$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)	Промежуток кон - центрации щелочи	n/n_0	r	s	Урав- не ***
15	0,325±0,018 0,352±0,023*	3,21±0,08 3,15±0,10**	(8,25-41,2)·10 ⁻² (8,25-41,2)·10 ⁻²	21/22 21/22	0,987 0,987	0,060 0,060	(5) (10)
25	1,05±0,15 1,08±0,16*	7,25±0,07 7,22±0,07*	(3,94-54,5)·10 ⁻² (3,94-54,5)·10 ⁻²	23/23 23/23	0,999 0,999	0,063 0,064	(5) (10)
40	3,63±0,07 3,75±0,07*	21,1±0,4 21,0±0,4*	(1,09-45,5)·10 ⁻² (1,09-45,5)·10 ⁻²	41/49 41/49	0,993 0,993	0,329 0,324	(5) (10)
50	7,29±0,10 7,35±0,17*	43,3±0,7 42,8±1,2*	(2,02-30,7)·10 ⁻² (2,02-30,7)·10 ⁻²	17/24 21/24	0,994 0,992	0,283 0,606	(5) (10)

* Принято, что $pK_a = 11,0$ (const ≠ 1).** Знаменатель отражает общее число данных, подвергнутых регрессионной обработке, а чис-
литель равен числу точек, оставшихся после исключения значимо отклоняющихся точек.

*** Ссылка на уравнение, согласно которому проводились вычисления.

$$v_{\text{АН}}/v_{\text{А}^-} \quad \text{или} \quad v_{\text{АН}}/v_{\text{А}^-\text{К}^+} = 1,43,$$

$$\text{а при } C_{\text{ОН}^-} = 1. \quad v_{\text{АН}}/v_{\text{А}^-(\text{А}^-\text{К}^+)} = 0,143.$$

Несмотря на то, что при концентрации щелочи 0,1 моль/л более 99% изучаемого реагента находится в анионной форме, в суммарной скорости все еще превалирует процесс с участием кислотной формы.

При низких концентрациях щелочи добавки NaCl практически не влияют на скорость реакции. Положительный солевой эффект наблюдается при самых высоких концентрациях щелочи или, если к относительно концентрированному раствору щелочи ($C_{\text{ОН}^-} > 0,25$) добавить NaCl или NaClO_4 (см. рис. 2). Солевые эффекты щелочного гидролиза о-ОН-фенилбензоата в присутствии добавок NaClO_4 (при 50°C) лишь на 0,1 логарифмических единиц меньше солевых эффектов, наблюдаемых в присутствии NaCl.

Величины констант скорости, характерные для высоких концентраций электролита ($\sqrt{\mu} > 2$) в присутствии добавок NaCl и NaClO_4 , а также величин соответствующих солевых эффектов

$$\Delta \lg k_{\text{соль}} = \lg k_{\text{соль}} - \lg k_2$$

приведены в таблице 3. Там же приведены значения параметров активации E и $\lg A$, вычисленные, исходя из соответствующих величин k_1 , k_2 и $k_{\text{соль}}$.

При обсуждении полученных результатов встает проблема, относится ли величина k_2 к щелочному гидролизу анионной формы о-ОН-фенилбензоата или ионных пар анионной формы.

Если считать, что константы k_2 относятся к щелочному гидролизу анионной формы о-ОН-фенилбензоата, то при концентрации щелочи $0,4 < C_{\text{ОН}^-} < 1$ $\lg k_{\text{II}} - \lg k_2 \approx 0,10$, т.е. скорость реакции определяется в основном анионной формой о-ОН-фенилбензоата. Следует отметить, что в случае ранее изученных солевых эффектов для реакций с участием субстратов с заряженными заместителями при рассмотренной концентрации до-

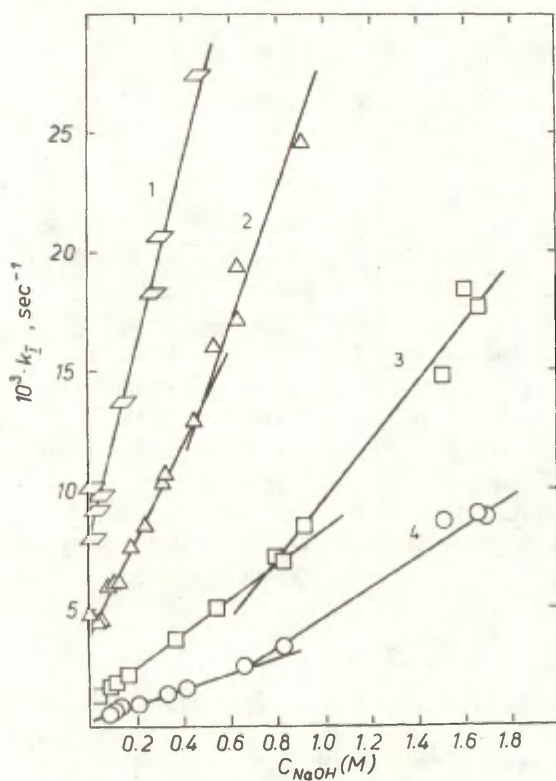


Рис. 3. Зависимость эффективных значений k_I от концентрации щелочи

1. 50°C (\diamond)
2. 40°C (\triangle)
3. 25°C (\square)
4. 15°C (\circ) .

Таблица 3

Величины k_1 , $K_{\text{соль}}$, $\Delta \lg K_{\text{соль}} = \lg K_{\text{соль}} - \lg K_2$ и значения параметров активации E и $\lg A$ для щелочного гидролиза o -ОН-фенилбензоата

Темпе- рату- ра $t, ^\circ\text{C}$	k_1^*	$10^2 \cdot K_{\text{соль}}$		$\Delta \lg K_{\text{соль}}$	
		$\sqrt{\mu} = 2,2$	$\sqrt{\mu} = 2,0$ и $2,2$	$\sqrt{\mu} = 2,2$	$\sqrt{\mu} = 2,0$ и $2,2$
15	4,24	$0,901 \pm 0,008$	$0,865 \pm 0,015$	0,448	0,430
25	$8,65; 2,07 \cdot 10^2$ ***	$1,99 \pm 0,05$	$1,99 \pm 0,05$	0,439	0,439
40	16,68	$5,02 \pm 0,13$	$4,66 \pm 0,10$	0,377	0,344
50	23,19	$11,1 \pm 0,2$ ****	$11,2 \pm 0,4$	0,429	0,414
		$8,54 \pm 0,32$ ****	$8,17 \pm 0,21$ ****	0,295****	0,276****

$E_1 = 8,994 \pm 0,613$ ккал/моль $\lg A_1 = 7,49 \pm 0,44$

$E_2 = 13,837 \pm 0,15$ ккал/моль $\lg A_2 = 8,01 \pm 0,11$

$E_{\text{соль}} = 13,242 \pm 0,334$ ккал/моль $\lg A_{\text{соль}} = 7,99 \pm 0,24$

* $k_1 = \frac{k_1 \cdot K_a}{K_w}$: При 15, 25, 40 и 50°C использовали значения K_w $4,51 \cdot 10^{-15}$, $1,01 \cdot 10^{-14}$, $2,92 \cdot 10^{-14}$ и $5,47 \cdot 10^{-14}$, соответственно I_2 и величины

pK_a 10,23, 10,08, 9,88 и 9,76, найденные исходя из значения $pK_a = 10,08$ при 25°C, используя зависимость pK_a фенола от температуры.

** $\mu = \text{Oxal}(\text{NaClO}_4) + \text{CNaOH}$.

*** При расчете использовалась значение $pK_a = 8,70$ для o -ОН-фенилбензоата, определенное в бора́тном буфере.¹³

**** В качестве нейтрального электролита использовался NaClO_4 .

бавляемого электролита было найдено, что субстрат присутствует в виде ионных пар. Кроме того, нельзя не заметить, что для анионной формы в присутствии добавок NaCl и NaClO_4 наблюдаются слишком маленькие солевые эффекты, которые по величине практически совпадают со значениями неспецифических солевых эффектов, рассчитанных по формуле⁹

$$\Delta \lg k_{\text{соль}}^x = a \lg k_0^x + b,$$

где x обозначает заместитель и $\lg k_0$ относится к нулевой концентрации электролита.

При 50°C в присутствии добавок NaCl ($\sqrt{\mu} = 2,2$) мы имеем⁹

$$\Delta \lg k_{\text{соль}}^{\text{выч}} = -0,30 \lg k_2 - 0,060 = -0,30 (-1,364) - 0,060 = 0,349$$

а в присутствии добавок NaClO_4 ($\sqrt{\mu} = 2,3$)⁹:

$$\Delta \lg k_{\text{соль}}^{\text{выч}} = -0,57(-1,364) - 0,44 = 0,337.$$

Для анионной формы $o\text{-OH-фенилбензоата}$ в присутствии добавок NaCl можно было ожидать значения солевого эффекта^{10,11}.

$$\Delta \lg k_{\text{соль}}^{\text{выч}} = \Delta \lg k_{\text{el}} + \Delta \lg k_{\text{сп}} = 1,07 + 0,349 = 1,42$$

значительно превышающего наблюдаемые в настоящей работе.

Учитывая вышеприведенное, более вероятным представляется альтернатива, согласно которой k_2 относится к щелочному гидролизу ионных пар $o\text{-OH-фенилбензоата}$ и при концентрациях щелочи $0,4 < C_{\text{OH}^-} < 1$ $o\text{-OH-фенилбензоат}$ присутствует практически полностью в виде ионных пар. При более высоких концентрациях наблюдается специфический солевой эффект ионных пар. В пользу этого свидетельствует и кондуктометрические данные для $o\text{-OH-фенилтозилата}$ в щелочной среде², согласно которым можно считать, что $o\text{-OH-фенилтозилат}$ присутствует в виде ионных пар уже при относительно низких концентрациях щелочи.

Литература

- I. В.М. Маремяэ, В.А. Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 8, 591(1971).
2. В.М. Нуммерт, Реакц.способн.орган.соедин., 13, 153 (1976).
3. L. Pekkarinen, E. Tommila, Acta chem.scand., 13, 1019(1959).
4. O.N. Witt, F.Mayer, Chem. Ber., 26, 1072(1893).
5. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм, Реакц. способн.орган.соедин., 9, 697(1972).
6. H. Staude und M. Teupel, Z.Elektrochem. 61, 187(1957).
7. J.H. Waxendale and H.B. Hardy, Trans. Faraday Soc., 49, 1140(1953).
8. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том. I(I), Москва, 1975.
9. В.М. Нуммерт, В.М. Пийрсалу, Реакц.способн.орган.соедин., 15, 249(1978).
10. В.А. Пальм, В.М. Нуммерт, Т.О. Пюсса, М.М. Карельсон, И.А. Коппель, Реакц.способн.орган.соедин., 10, 223 (1973).
11. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Реакц.способн.орган.соедин., 14, 273(1977).
12. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, Изд.ин. лит., М., 1963.
13. B. Capon and B. Ghosh, J. Chem. Soc. (B), 472(1966).

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА С ЭТИЛМАГНИЙХЛОРИДОМ
В ЭТИЛОВОМ ЭФИРЕ И В СМЕСЯХ ЭФИРА С ТОЛУОЛОМ

А. Туулметс, М. Хырак, Т. Кыпере, Ю. Руотси
Кафедра органической химии, Тартуский госуниверситет,
Тарту, ЭССР

Поступило 12 декабря 1982 г.

Термографическим методом исследована кинетика взаимодействия тетраэтоксисилана с этилмагниихлоридом. Константы скорости последовательных стадий реакции уменьшаются по мере замещения в силане этоксигрупп на этильные. Подробно изучена реакция этилтриоэтоксисилана в качестве модельной. Псевдомомолекулярная константа скорости линейно зависит от рассчитанной концентрации тетрамеров в растворе этилмагниихлорида. Добавки толуола заметно увеличивают скорость реакции. В присутствии продукта реакции, этоксимагниихлорида, скорость реакции слегка возрастает.

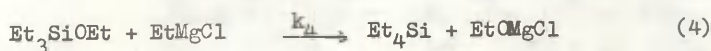
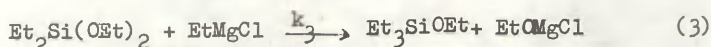
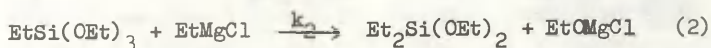
I. Общая кинетическая характеристика процесса

Алкилалкоксисиланы приобрели большое значение в промышленности. В отличие от алкилгалогенсиланов, они гидролизуются медленнее и процессы образования из них полимеров легче регулируются.

Один из важнейших методов получения замещенных эфиров ортокремневой кислоты основан на взаимодействии магниихорганических соединений с тетраалкоксисиланами. Последняя реакция открыта давно¹ и с успехом применяется в лабораторных условиях и в промышленности²⁻⁴. Тем не менее, кинетические

закономерности протекания этой реакции не изучались. Однако детальная кинетическая характеристика процесса необходима для ее управления с целью получения смесей мономеров заданного состава.

Взаимодействие тетраалкоксисиланов с магниорганическими соединениями, в данном случае тетраэтоксисилана с этилмагнийхлоридом, заключается в протекании ряда последовательных реакций:



Наличие четырех последовательных стадий значительно усложняет суммарную кинетику процесса. Данные относительно возможности реализации последней стадии (4) противоречивы, однако нет сомнения в том, что она протекает очень медленно и обычно не удается получить тетраалкилсиланы при помощи этой реакции^{2, 4}. Распространено мнение^{5, 3}, что алкилтриалкоксисиланы реагируют с алкилмагнийгалогенидами быстрее, чем сам тетраалкоксисилан, то есть $k_2 > k_1$.

За кинетикой процесса следили термографически, по выделению тепла в ходе реакции (см. эксп. часть). Измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях при большом избытке этилмагнийхлорида, что исключает влияние продуктов реакции на кинетику. Влияние этоксимагниихлорида на скорость реакции изучалось при помощи специально поставленных опытов. В качестве среды применялись этиловый эфир и смеси последнего с толуолом. Хотя в практическом применении предпочитают безэфирные среды, для уверенного определения кинетических закономерностей процесса было необходимо провести исследования в гомогенной среде, что достигается применением растворителя, способного сольватировать этилмагнийхлорид. Кинетические из-

мерения сопровождались изучением состава реакционной смеси при помощи ГЖХ после окончания реакции (выделения тепла).

Термографическое изучение при указанных выше условиях реакций тетраэтоксисилана и этилтриэтоксисилана давало совпадающие в пределах точности эксперимента, константы скорости. Реакционные смеси после завершения наблюдаемого выделения тепла содержали в обоих случаях практически только диэтилдизтоксисилан. Триэтилэтоксисилан можно было обнаружить в реакционных смесях, которые были разложены спустя несколько часов после окончания реакции тетраэтокси- или этилтриэтоксисиланов.

На термограммах реакции тетраэтоксисилана наблюдается скачок температуры в начале процесса (рис. 6), что указывает на протекание быстрой реакции с выделением тепла. Следовательно, скорость реакции тетраэтоксисилана значительно превышает скорость реакции этилтриэтоксисилана и не влияет на процесс выделения тепла после практически полного завершения первой стадии. Реакция диэтилдизтоксисилана существенно медленнее* и поэтому также не может быть изучена при помощи использованной нами термографической методики. Таким образом, установлена последовательность

$$k_1 > k_2 > k_3 > k_4.$$

Далее мы более подробно изучили кинетику реакции этилтриэтоксисилана с этилмагнийхлоридом, предполагая, что найденные закономерности качественно выполняются и в случае реакций других этилэтоксисиланов, а, возможно, и в случае реакций всех алкилалкоксисиланов.

Была изучена зависимость k_2 от концентрации этилмагнийхлорида, от концентрации добавок толуола и этоксимагнийхлорида. Стандартное отклонение для k_2 в рамках одной кинетической кривой составляло около 9% относительной величины.

* согласно нашим оценкам при 30° С в 1,2 М эфирном растворе этилмагнийхлорида $k_3 < 10^{-3}$ сек⁻¹.

2. Кинетика этилтриэтоксисилана в этиловом эфире

Реакция этилтриэтоксисилана с этилмагнийхлоридом (2) изучалась как модельная реакция алкилалкоксиланов. Псевдомономолекулярные константы скорости реакции определялись при разных концентрациях этилмагнийхлорида, значения их приведены в табл. I. Зависимость констант скорости от концентрации реактива Гриньяра изображена на рис. 1.

Таблица I

Псевдомономолекулярные константы скорости реакции этилтриэтоксисилана (начальная конц. 0.048 M) с этилмагнийхлоридом в этиловом эфире при 30° C

EtMgCl (M)	k (сек ⁻¹)
0.90	0.014 ± 0.0011
1.09	0.016 ± 0.0012
1.45	0.035 ± 0.0034
2.03	0.040 ± 0.0036
2.16	0.054 ± 0.0051
2.32	0.063 ± 0.0060
3.22	0.088 ± 0.0086

Из рис. 1 видно, что формальный порядок реакции по этилмагнийхлориду превышает единицу. Попытки определения порядка реакции по зависимости в координатах $\lg k - \lg [\text{EtMgCl}]$ показали, что порядок реакции слегка зависит от концентрации реактива, а в среднем имеет величину 1,5. Это может указывать на сложный механизм реакции, но более вероятно связано с изменением состояния реактива Гриньяра при изменении его концентрации. Известно⁶, что магнийорганические соединения сильно ассоциированы, причем степень ассоциации возрастает с повышением концентрации раствора. На основании этого можно предположить, что рост скорости реакции в данном случае связан с повышенной реакционной способностью ассоциатов. Для проверки этого предположения мы сделали попытку определить

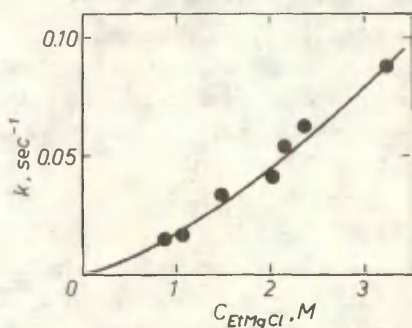
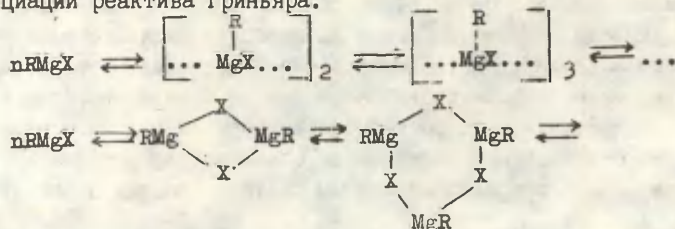


Рис. 1. Зависимость псевдомолекулярной константы скорости реакции этилтриэтоксисилана от концентрации этилмагнийхлорида в этиловом эфире при 30° С.

состав раствора этилмагнийхлорида при его разных концентрациях.

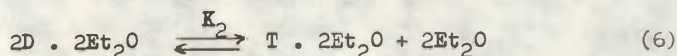
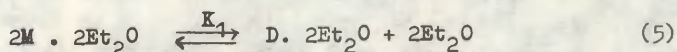
В работе Уолкера и Эшби⁶ приведена зависимость кажущейся степени ассоциации этилмагнийхлорида от его молярной концентрации в этиловом эфире. Уже при низких концентрациях степень ассоциации приближается к значению 2, а по мере роста концентрации степень ассоциации возрастает и приближается к значению 3. Это указывает на малое содержание мономеров уже при умеренных концентрациях и преобладание димеров и более высоких ассоциатов при всех концентрациях.

Эти же авторы предполагают линейную или циклическую ассоциации реактива Гриньяра:



Следует обратить внимание на то, что для обеих схем все атомы магния, независимо от степени ассоциации, сольватированы одной молекулой эфира. Такая модель ассоциации не позволяет связывать рост степени ассоциации с уменьшением концентрации (активности) эфира в растворе. Ведь известно⁷, что в отсутствие сольватирующего растворителя магниорганические соединения находятся в высокополимерном состоянии.

На наш взгляд, имеются основания допустить существование, в частности в случае этилмагнийхлорида, следующих равновесий ассоциации:



где M, D и T обозначают соответственно мономер, димер и тетрамер. Возможные структуры частиц изображены на рис. 2.

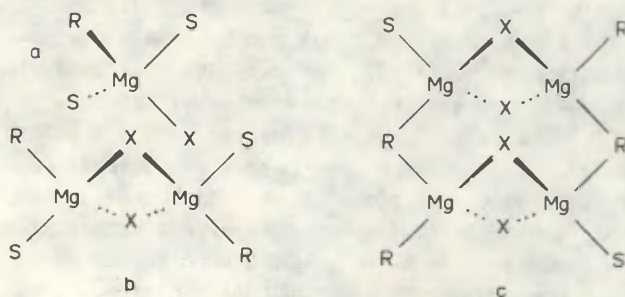


Рис. 2. Предположительные структуры дисольватированных мономера (а), димера (в) и тетрамера (с) этилмагнийхлорида. Ради простоты двухцентровые и трехцентровые связи изображены одинаково.

Предположение об образовании тетрамеров со структурой, изображенной на рис. 2 (с), позволяет объяснить: а) рост ассоциации с уменьшением содержания эфира в растворе, б) относительно высокую растворимость реагента в углеводородах (например, в толуоле), вследствие наличия неполярных углеводородных радикалов на поверхности молекулы, в) повышенную реакционную способность высоких ассоциатов, как будет обсуждено ниже.

Мы использовали экспериментальные данные Уолкера и Эшби⁶ для оценки содержания разных частиц в растворе этилмагнийхлорида. Для перевода этих данных в шкалу молярных концентраций и нахождения концентрации свободного эфира в растворе, мы экспериментально определили зависимость плотности эфирного раствора этилмагнийхлорида от его концентрации (см. эксп. часть). Затем, пренебрегая малым содержанием мономеров при высоких концентрациях и задаваясь значениями константы равновесия ассоциации, K_2 (равновесие 6), рассчитывались зависимости степени ассоциации от концентрации. Наилучшее совпадение рассчитанной кривой с экспериментально найденной было достигнуто при значении $K_2 = 175 \pm 25$ моль.л⁻¹. Далее не представляет трудности найти концентрации мономера, димера и тетрамера при любой титрованной концентрации этилмагнийхлорида (табл. 2). На основании этих данных можно также оценить величину K_1 (равновесие 5) около $1,5 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^4$ моль.л⁻¹. При всех расчетах, как и в работе Уолкера и Эшби⁶, было допущено, что каждый атом магния сольватирован одной молекулой эфира. Давая себе отчет о том, что наши расчеты имеют приближенный характер; мы все же предполагаем, что эти данные, по меньшей мере качественно, характеризуют состояние этилмагнийхлорида в этиловом эфире.

Сопоставление кинетических данных с данными о составе раствора этилмагнийхлорида обнаруживает пропорциональную зависимость констант скорости от концентрации тетрамера в растворе (рис. 3) с наклоном прямой

$$k_{\text{тетрамер}} = 0.13 \pm 0.02 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Таблица 2

Состав растворов этилмагнийхлорида в этиловом эфире

Молярные концентрации				
титруемая	мономера	димера	тетрамера	свободного эфира
0,1	0,015	0,04	0,003	9,4
0,5	0,021	0,15	0,047	8,9
1,0	0,004	0,23	0,135	8,2
1,5	...	0,28	0,24	7,5
2,0	...	0,30	0,35	6,6
2,5	...	0,31	0,47	5,9
3,0	...	0,29	0,60	5,1

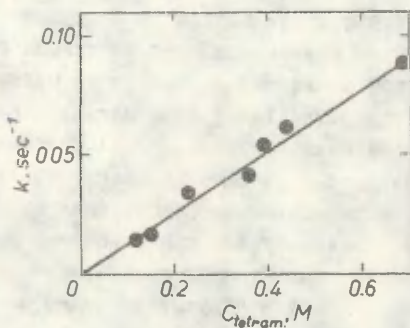
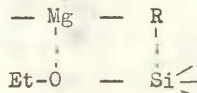


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции этилтриэтоксисилана с этилмагнийхлоридом от концентрации тетрамера в растворе.

Количественное рассмотрение более сложных схем реакции, как например, с предположением об участии в реакции: а) только димеров, б) димеров с вытеснением эфира, в) димеров и тетрамеров с вытеснением эфира, г) параллельно димеров с вытеснением и тетрамеров без вытеснения эфира, не привело к разумным результатам, или же прямо указывало на участие в реакции практически только тетрамеров (вариант г) без вытеснения эфира.

Такой результат согласуется с нашим предположением о структуре тетрамера (рис. 2с). По-видимому, переходное состояние реакции имеет либо циклическую структуру



либо реакция начинается с атаки этоксильной группы на атом магния. В том или другом случае наиболее выгодным (более электрофильным) центром атаки оказывается атом магния, связанный с алкильными группами. Такой атом магния отсутствует в мономере и димере. Влияние (очевидно, в качестве донора) мостиковой алкильной группы, уменьшающей электрофильность атома магния, должно быть несколько слабее аналогичного действия молекулы эфира, поскольку алкильные мостики появляются только при уменьшении концентрации сольватирующего эфира. Изучение молекулярных моделей обнаруживает также меньшие стерические препятствия атаке на этот центр, по сравнению с атомом магния, связанным с эфиром. Известно⁵, что изучаемая реакция весьма чувствительна к стерическим эффектам в магнийорганическом соединении. Так, эфир оказывает неблагоприятное влияние на ход реакции, вследствие блокирования активных центров реагента.

3. Кинетика в смесях эфира с толуолом

Синтез алкилалкоксисиланов часто проводят в безэфирной среде (в ароматических углеводородах)^{2—4}. Для получения информации о влиянии несольватирующего растворителя мы изучили

реакцию этилтриэтоксисилана с этилмагнийхлоридом в смесях эфира с толуолом. Найденные псевдомомолекулярные константы скорости приведены в табл. 3. Исходя из высокой степени ассоциации реактива Гриньяра, мольная доля толуола в смеси рассчитывалась исходя из допущения, что каждая молекула этилмагнийхлорида сольватирована в среднем одной молекулой эфира. Зависимость константы скорости от содержания толуола в смеси изображена на рис. 4.

Таблица 3

Псевдомомолекулярные константы скорости реакции этилтриэтоксисилана (нач. конц. 0.024 М) с этилмагнийхлоридом (конц. 0.89—0.92 М) в смесях этилового эфира с толуолом при 30° С

Мольная доля толуола	k , сек ⁻¹
0	0.014 ± 0.0011
0.26	0.017 ± 0.0017
0.50	0.058 ± 0.0056
0.69	0.131 ± 0.0112
0.80	0.167 ± 0.0150

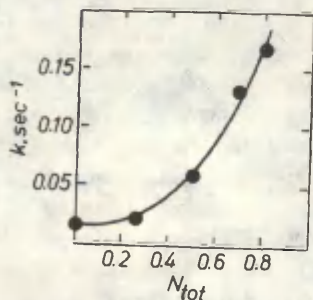


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции этилтриэтоксисилана с этилмагнийхлоридом от мольной доли толуола в эфирном растворе.

Из этих данных видно, что добавки толуола к эфирному раствору заметно ускоряют реакцию. Такое влияние толуола можно было бы предвидеть на основании того, что уменьшение содержания эфира в растворе смещает равновесие ассоциации в сторону образования реакционноспособных тетрамеров (см. предыдущий раздел). Однако весь эффект добавок толуола не может быть объяснен только сдвигом равновесия ассоциации, так как в таком случае, если даже весь этилмагнийхлорид находится в тетрамерном состоянии, константа скорости в данных условиях (конц. этилмагнийхлорида 0.9M) не может быть больше 0.12 сек^{-1} ($K_{\text{тетрамер}} = 0.13 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$). Следовательно, добавки толуола оказывают также некоторое ускоряющее влияние на реакцию. Наблюдаемый эффект не может быть объяснен изменением полярности среды, так как растворы реактивов Гриньяра имеют весьма высокие диэлектрические постоянные⁸ и даже замена существенной части эфира толуолом практически не влияет на эффективную полярность данного раствора. По-видимому, толуол и, вероятно, другие ароматические растворители специфически взаимодействуют с активированным комплексом реакции снижая его энергию. Такой вывод приемлем в связи с высокой поляризуемостью этих соединений.

4. Влияние продуктов на кинетику реакции

Кинетические эксперименты, описанные в предыдущих разделах, были проведены в псевдомономолекулярных условиях при большом избытке этилмагнийхлорида, чтобы исключить влияние продуктов реакции. При использовании реакции в препаративных целях избыток реагента не применяется и тогда накапливающийся в ходе реакции алкоксимагнийгалогенид (см. уравн. I—4) может оказать определенное влияние на кинетику процесса. Так, например, образующиеся в ходе реакции магнийгалогеналкоголяты заметно подавляют скорость реакции Гриньяра с кетонами^{9,10}.

С целью определения влияния присутствия алкоксимагнийхлорида на скорость реакции, мы изучили кинетику реакции этилтриэтоксисилана с этилмагнийхлоридом с разным содержанием этоксимагнийхлорида в реакционной смеси. Применялся большой избыток реактива Гриньяра по отношению к силану. Варь-

ирование мольного отношения $\text{EtOMgCl}/\text{EtMgCl}$ достигалось добавлением определенных количеств абсолютного этанола к образцам реактива Гриньяра с таким расчетом, чтобы концентрация этилмагнийхлорида была во всех опытах одна и та же (около 1 М). После прохождения бурной реакции полученные реагенты использовались для кинетических измерений. Найденные псевдомономолекулярные константы скорости приведены в таблице 4.

Таблица 4

Псевдомономолекулярные константы скорости реакции этилтриэтоксисилана (нач. конц. 0.024 М) с этилмагнийхлоридом (конц. около 1 М) в присутствии разных добавок этокси-магнийхлорида

$\text{EtOMgCl}/\text{EtMgCl}$	$k \cdot \text{сек}^{-1}$
0	0.018 ± 0.0016
0.30	0.024 ± 0.0021
0.50	0.030 ± 0.0027
0.73	0.031 ± 0.0030
0.98	0.034 ± 0.0032
1.26	0.035 ± 0.0030

Оказывается, что в присутствии продукта реакции, этокси-магнийхлорида, скорость слегка возрастает. Можно предположить, что этоксимагнийхлорид обуславливает увеличение степени ассоциации этилмагнийхлорида, так как известно, что в присутствии кислородных соединений степень ассоциации реактива Гриньяра возрастает^{II}. Исходя из развитых в разделе 2 представлений, естественны структуры тетрамерных комплексов этилмагнийхлорида с этоксимагнийхлоридом (рис. 5).

Константа скорости для комплекса а на рис. 5 должна быть, примерно, в два раза меньше таковой для обыкновенного тетрамера этилмагнийхлорида (статистический фактор). Реакционная способность комплекса в, вероятно, не превышает реак-

ционной способности димеров, то есть этот комплекс практически не участвует в реакции. Этим самым можно объяснить не-большое влияние малых добавок этоксимагниихлорида и убывание эффекта при последующем увеличении добавки (см. табл. 4). Можно также предсказать, что при малых и высоких концентрациях этилмагнийхлорида ускоряющий эффект этоксимагниихлорида уменьшается, а в случаях, когда участие тетрамеров алкилмагниихлоридов в реакции несущественно, положительный эффект алкоксимагниихлоридов вовсе отсутствует.

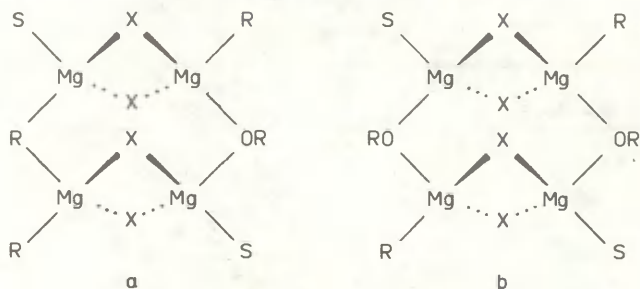


Рис. 5. Предположительные структуры тетрамерных комплексов этилмагнийхлорида с этоксимагниихлоридом. Ради простоты двухцентровые и трехцентровые связи изображены одинаково.

5. Экспериментальная часть

Р е а к т и в ы и р а с т в о р и т е л и

Этиловый эфир освобождался от перекисей обработкой едким калием, сушился над безводным хлористым кальцием и перед употреблением перегонялся над натриевой проволокой.

Толуол обрабатывался конц. серной кислотой, сушился над безводным хлористым кальцием и перед употреблением пере-

гонялся над натриевой проволокой.

Этилмагниихлорид приготавлился обычным способом¹² без доступа воздуха в абсолютном этиловом эфире из медицинского хлористого этила и магния. Перед употреблением реактив разбавлялся эфиром или толуолом и анализировался титрованием на содержание основного магния.

Этиловый спирт абсолютировался сначала окмью кальция, а затем этилатом магния.

Тетраэтоксисилан^{*}, $n_D^{20} = 1.3837$; $d_4^{20} = 0.9670$

Этилтриэтоксисилан^{*}, $n_D^{20} = 1.3854$; $d_4^{20} = 0.9232$

К и н е т и ч е с к и е и з м е р е н и я

Применялся термографический метод, описанный ранее^{13,14}.

Реакционный сосуд, коническая колба в 35 мл, был снабжен тефлоновой пробкой с отверстием, закрытым мембраной из силиконового каучука. Через мембрану в колбу был погружен термистор МТ-54, включенный в мостовую схему постоянного тока. Термограммы записывались при помощи самопишущего потенциометра ЕЗ-8.

Реакционная колба была помещена в стеклянном сосуде, где температура поддерживалась при $30^{\circ} \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ при помощи термостата У-10. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось магнитной мешалкой.

В реакционный сосуд поместили 20 мл соответствующего раствора реактива Гриньяра. После достижения постоянной температуры (30°C) через силиконовую мембрану при помощи микрошприца вводили 0,1--0,2 мл соответствующего силана и записывали термограмму. Примеры термограмм приведены на рис.6.

Термограммы переводились в кинетические кривые численным интегрированием зависимости ΔT от t согласно формуле¹⁴

$$\Delta T_0 = \Delta T + \int_0^t \Delta T(t) dt$$

*- Предоставлено лабораторией № 39 ГНИИХТЭОС.

где ΔT — разность температур реакционной смеси и термостата в момент t ; ΔT_0 — интегральная разность температур; ρ — константа теплообмена.

Константа ρ была определена экспериментально. После проведения реакции в реакционную смесь вводили 0,02—0,05 мл ацетона. Произошла быстрая экзотермическая реакция, после чего записывали кривую охлаждения. Значение константы ρ рассчитывалось по формуле

$$\rho = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}$$

Константы скорости первого порядка рассчитывались из кинетических кривых дифференциальным методом¹⁵. Согласно последнему, константа скорости первого порядка равняется наклону с обратным знаком кривой в координатах $\ln \frac{\Delta T}{\Delta t} - \tau$,

где t — время, ΔT — повышение температуры реакционной смеси к моменту t , τ — среднее значение интервала Δt . Стандартное отклонение для отдельного значения константы скорости составляло в среднем 9% относительной величины.

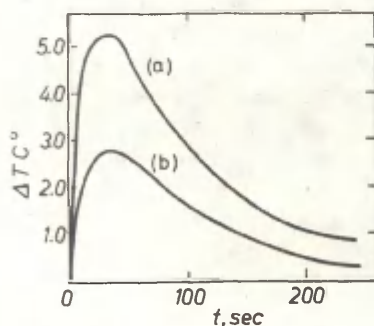


Рис. 6. Примеры термограмм реакций тетраэтоксисилана (а) и этилтриэтоксисилана (в) с этилмагнийхлоридом (конц. $\sim 1,2$ М) в этиловом эфире.

Анализ продуктов

После завершения выделения тепла реакционную смесь осторожно выливали в холодную воду. Органический слой отделяли, сушили над безводным сульфатом натрия и анализировали методом ГХХ.

Использовались хроматограф ЛХМ-8МД с катарометром, колонка металлическая 4 мм x 2 м, наполненная полидиметилсилоксаном OV-1 на носителе Chromaton-N-Super 0,125 + 0,160 мм. Газ-носитель — гелий, температура колонки 80° С.

Определение плотности этил- магниихлорида

Плотность эфирных растворов этилмагнийхлорида разной концентрации определялась при 30° С при помощи пикнометра объемом 25 мл. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Плотность раствора этилмагнийхлорида в этиловом эфире
при 30° С

EtMgCl	d_4^{30}
0	0.714
1.08	0.773
2.40	0.851
3.05	0.864
4.44	0.949

Литература

1. Е. Khotinsky, В. Seregenkoff, Ber. 41, 2946 (1908).
2. К.А. Андрианов. Кремнийорганические соединения. Госхимиздат, М., 1955.
3. А.Д. Петров и др. Синтез кремнийорганических мономеров. Изд-во АН СССР, М., 1961.
4. К.А. Андрианов. Методы элементоорганической химии. Кремний. Изд-во "Наука", М., 1968.
5. М.Г. Воронков, А.Я. Якубовская. ЖОХ, 25, 1124 (1955).
6. W. Walker, E.C. Ashby, J. Am. Chem. Soc., 91, 3845 (1969).
7. D. Bryce-Smith, G.F. Cox, J. Chem. Soc. 1961, 1175.
8. R.E. Dessy, R.M. Jones, J. Org. Chem., 24, 1683 (1959).
9. А. Туулметс. Реакц. способн. орган. соед. I, вып. I, 196 (1964).
10. E.C. Ashby, J. Laemmle, H.M. Neumann, J. Am. Chem. Soc. 94, 5421 (1972).
11. A.D. Vreughdenhill, C. Blomberg, Rec. Trav. Chim., 84, 39 (1965).
12. С.Т. Йоффе, А.Н. Несмеянов. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий... Изд-во АН СССР, М., 1963.
13. В.А. Пальм, М.П. Хырак. ДАН СССР, 130, 1260 (1960).
14. М.П. Хырак, В.А. Пальм. Труды по химии и химической технологии (Горький), 1961, 189.
15. Е.С. Рудаков. Кинетика и катализ, I, 177 (1960).

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО ГАЗОФАЗНОМУ ГОМОЛИЗУ

2. Результаты обработки данных в координатах изокINETической зависимости

В.А.Палым, Р.Я.Хиоб

Тартуский государственный университет,
кафедра органической химии, г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 28 декабря 1982 г.

Приводятся результаты статистической обработки имеющихся данных по кинетике газофазной гомолитической диссоциации в координатах $\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}$, а также результаты обработки совокупностей параллельных независимых данных для отдельных реакций в координатах уравнения Аррениуса.

Установлено, что наклон линейной зависимости в координатах $\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}$ не отличим от значения отношения T_1/T_2 , что формально соответствует изоэнтропийному частному случаю. Фактически это говорит об отсутствии линейной зависимости между $\lg A$ и E , причем для полной выборки данных эффективное среднее значение $\lg A_0 = 14,64$. Для частных выборок значение $\lg A_0$ несколько варьирует. Значение $\lg A_0 = 16$ для распада алифатических нитросоединений значимо отличается от отмеченной общей средней величины.

Полученные результаты можно интерпретировать как свидетельство о взаимной независимости эффектов строения, влияющих на величины $\lg A$ и E , причем зависимость $\lg k$ от строения определяется, главным образом, соответствующими изменениями в величине E .

Являясь источником свободных радикалов, реакция мономолекулярной газофазной гомолитической диссоциации:



играет важную роль при теоретическом анализе механизмов и предсказании результатов газофазных гомолитических термических реакций.

Ввиду того, что экспериментальное определение констант скорости указанной реакции является весьма трудоемким, а точность получаемых при этом результатов остается в общем неудовлетворительной, особую актуальность приобретает разработка соответствующих расчетных методов.

Достаточно общие и надежные методы расчетной оценки констант скорости газофазной гомолитической диссоциации в литературе отсутствуют. Квантовохимические подходы к решению этой задачи выходят за пределы рамок сообщений данной серии и здесь обсуждаться не будут. Кроме этого известны попытки вывести соответствующие эмпирические соотношения. Так, в работах Цанга (см.¹), исходя из данных для реакций (сохранены обозначения автора):



предложены уравнения (4) и (5), позволяющие оценивать значения частотного фактора ν_{AB} и энергий активации E_{AB} для реакции (I) (то есть, $A-B \rightleftharpoons A\cdot + B\cdot$):

$$\nu_{AB} = \left[\frac{k_f^2(AB)}{k_r(AA)k_r(BB)} \right]^{1/2} (\nu_{AA} \nu_{BB})^{1/2} \exp \frac{S_{AA} + S_{BB} - S_{AB}}{2R} \quad (4)$$

$$E_{AB} = I/2(H_{AA} + H_{BB} - 2H_{AB}) + I/2(E_{AA} + E_{BB}) \quad (5)$$

Уравнение (5) вытекает автоматически, если предположить, что величина E_{AB} представляет разность между суммой энтальпий образования свободных радикалов А· и В· и энтальпией образования соединения АВ, и аналогичные соображения верны также для реакций распада АА и ВВ. Это представляется, в принципе, естественным и плодотворным и, в несколько конкретизированном виде, аналогичный подход будет использован нами в последующих сообщениях этой серии.

Что же касается оценки, согласно уравнению (4), величины ν_{AB} , то для этого требуется знание констант скорости рекомбинации свободных радикалов с образованием не только АА и ВВ, но также и АВ. Кроме того, нужны значения энтропии для всех диссоциирующих соединений. Поэтому, независимо от степени соблюдения уравнения (4), указанный подход не может в таком виде служить в качестве основы для построения общей вычислительной схемы.

Как и в случае любых других классов реакций, константы скорости мономолекулярной газофазной гомолитической диссоциации можно представить как однозначно определенную функцию от соответствующих свободных энергий диссоциации. С точки зрения представлений, принятых в рамках теории активированного состояния, эти величины определяются независимыми вкладами, обусловленными энтальпией и энтропией активации. К сожалению, по настоящее время не реализованы успешные независимые количественные расчеты этих величин для, хотя бы сколько-нибудь представительного класса реакций.

В рамках формального подхода для реакционных серий, в которых варьирует только один из влияющих факторов, часто удается описать наблюдаемые экспериментальные данные в координатах изокинетической зависимости. Последняя предполагает линейную зависимость между энтропией и энтальпией активации или эквивалентную линейную зависимость между логарифмом предэкспоненциального фактора ($\lg A$) и энергией активации (E) (обзор соответствующей литературы приведен, например, в работе²). Частными случаями проявления изокине-

тической зависимости могут рассматриваться также изоэнтروпийные (ΔS_{\neq} или $\lg A = \text{const}$) и изоэнтальпийные (ΔH_{\neq} или $E = \text{const}$) реакционные серии.

Представляет определенный интерес проверить, не соблюдается ли изокинетическая зависимость для реакций газофазного гомолиза. В данном случае с самого начала трудно выделить некоторый единственный варьируемый фактор, который позволил бы объединить все реакции типа (I) в единую изокинетическую серию. Поэтому обработка всей выборки данных или даже частных выборок, отобранных по признаку постоянства разрывающейся связи, представляется достаточно произвольной процедурой. Поэтому при интерпретации получаемых при этом результатов следует соблюдать особую осторожность.

В случае, если между величинами $\lg A$ и E для обрабатываемой выборки данных не существует никакой определенной зависимости, результат может формально соответствовать либо изоэнтропийному, либо изоэнтальпийному частному случаю. Первый из них должен иметь место, если наблюдаемая зависимость $\lg k$ от строения диссоциирующегося соединения определяется главным образом соответствующим изменением значений E . Независимые от E менее значительные изменения в величинах $\lg k$, обусловленные вариацией $\lg A$, носят тогда характер случайных, в рамках используемой схемы обработки данных, отклонений.

Аналогичным образом формальная изоэнтальпийность должна наблюдаться в том случае, если основное значение имеют изменения в величинах $\lg A$, а вариация значений E выступает в роли случайных и не очень значительных возмущений.

Вопрос о предэкспоненциальном факторе газовых мономолекулярных реакций обсуждается во многих работах (см., например, работы³⁻⁶ и цитированную в них литературу).

В рамках теории активированного состояния величина $A = (akT/h) \exp(\Delta S_{\neq}/R)$. Существует представление о рыхлом и жестком активированных состояниях⁵. В первом случае $\Delta S_{\neq} > 0$ и $\lg A > I_3$, во втором - $\Delta S_{\neq} < 0$ и $\lg A < I_3$.

Поскольку образующиеся свободные радикалы приобретают скорее всего дополнительные степени свободы, то для газофазного гомолиза более естественно предположить рыхлое активированное состояние. В большинстве случаев наблюдаемые значения $\lg A$ согласуются с таким предположением.

В монографии³ отмечено, что для реакций распада и изомеризации в 75 случаях из ста $\lg A \approx I_2 + I_5$, т.е. в среднем $I_{3,5}$. В обзоре⁶ значения $\lg A$ примерно для 800 мономолекулярных газовых реакций разбиты на три группы. Из них 47% имеют $\lg A = I_2 - I_4$, в 33% случаев $\lg A > I_4$ и для 20% реакций $\lg A < I_2$.

Предприняты попытки⁵⁻⁷ теоретической оценки отношения статистических сумм активированного и исходного состояний для газофазных мономолекулярных реакций в области высоких давлений. Однако такие оценки практически не возможны без привлечения по существу произвольных допущений, касающихся конкретных изменений частот деформационных и крутильных колебаний в процессе образования активированного состояния. Поэтому указанный подход не приводит пока к таким достаточно адекватным и общим количественным соотношениям, которые могли бы служить основой при построении расчетной схемы, реально пригодной для вычислительной оценки констант скоростей.

Использованные в настоящей работе активационные параметры реакций мономолекулярной газофазной диссоциации взяты, в основном, из таблиц В.И. Веденеева и А.А. Кибкало⁸. В дополнение к этому использовались данные из более поздних публикаций. Полная сводка этих данных будет приведена в следующем сообщении этой серии.

Использовались только такие данные, которые относятся к области высоких давлений или к переходной области.

Отличительной чертой приводимых в литературе параметров активации $\lg A$ и E для реакции (I) являются весьма значительные погрешности. При этом мы не видим возможности использовать в целях предварительного отбора более достоверных данных какие-либо надежные и общеприменимые критерии, основанные на анализе описанных в литературе экс-

периментальных методов или на результатах первичной обработки данных.

Методика обработки данных.

Имеющиеся кинетические данные обрабатывались в координатах линейной зависимости между $\lg k_{T_2}$ и $\lg k_{T_1}$, относящихся к двум разным температурам $T_2 > T_1$:

$$\lg k_{T_2} = a + \alpha \lg k_{T_1}, \quad (6)$$

где

$$\alpha = (T_2 - \beta)T_1 / (T_1 - \beta)T_2 \quad (7)$$

$$a = \lg A_0 (1 - \alpha) \quad (8)$$

β - изокинетическая температура.

Для частного случая изоэнтропийности $\beta = \pm \infty$ и $\alpha = T_1/T_2$. Для изоэнтальпийной серии $\beta = 0$ и $\alpha = 1$.

Величина A_0 в выражении (8) имеет смысл предэкспоненциального множителя при $E = 0$. Для частного случая изоэнтропийной серии A не зависит от рассматриваемой реакции и численно равна A_0 .

Поскольку для гомолитической диссоциации в литературе во многих случаях приведены только величины активационных параметров, то нет возможности непосредственно пользоваться экспериментально измеренными величинами $\lg k_{T_1}$ и $\lg k_{T_2}$. Кроме того, экспериментальные данные для разных реакций относятся к разным промежуткам температур. Вследствие этого совместная обработка данных для всех реакций гомолитической диссоциации, с использованием экспериментально измеренных значений k_{T_1} и k_{T_2} , неосуществима. Поэтому был выбран путь использования экстраполированных или интерполированных к температурам T_1 и T_2 значений $\lg k$, исходя из приведенных в литературе величин $\lg A$ и E для отдельных реакций. Хотя сами эти величины и содержат порой грубые ошибки, погрешности в величинах $\lg k$, исходя из которых они вычислены, существенно меньше. Обратный расчет

$\lg k$, исходя из значений активационных параметров, приводит, в случае интерполяции, к сопоставимым с экспериментальными ошибками погрешностям. В случае экстраполяции неопределенность, конечно, возрастает по мере удаления от базового промежутка температур.

В качестве температур $T_1 = 700^\circ$ и $T_2 = 800^\circ\text{K}$ были выбраны средние значения нижних и верхних пределов для охваченных экспериментом интервалов температур, используя при этом все независимые оценки активационных параметров.

Нами была также предпринята попытка определения предположительно более достоверных усредненных значений активационных параметров путем совместной обработки разных независимых данных для одной и той же реакции. Для каждой независимой пары величин $\lg A$ и E вычислялись соответствующие им значения $\lg k_T$ при трех температурах T_{\min} , T_{\max} и $T_{\text{ср}}$, равных нижнему и верхнему пределам и среднему значению соответствующих экспериментально изученных интервалов температур. Для каждой реакции, представленной более чем одним независимым источником данных, эти величины $\lg k_T$ обрабатывались в координатах уравнения Аррениуса:

$$\lg k_T = \lg A - E(1/2,3RT) \quad (9)$$

Во всех случаях наличия в молекуле нескольких равноценных разрывающихся связей, вводились соответствующие статистические поправки.

Данные обрабатывались на ЭВМ "Напри-2" с использованием программы линейного регрессионного анализа с автоматическим исключением точек по критерию Стьюдента на уровнях значимости 0,99 и 0,95.

Полученные результаты.

Результаты обработки, в координатах уравнения (9), данных для реакций, имеющих параллельные независимые литературные значения $\lg A$ и E , приведены в таблице I. Всего обрабатывались данные для 44 реакций. Число точек (строк)

в начале обработки равно трехкратному числу пар литературных значений $\lg A$ и E .

В общем небольшие значения стандартного отклонения s указывают на согласованность данных разных авторов и вычисленные значения $\lg A$ и E располагаются в пределах интервала литературных значений $\lg A$ и E или вблизи них. Плохо согласующиеся данные разных авторов дают сильно отличающиеся от литературных значения $\lg A$ и E (см., например, реакции для $C_2H_5Hg - C_2H_5$, $CH_2 = CHCH_2 - CH_2CH = CH_2$ и др.). В этом случае процедура расчетов по уравнению (9) не имеет смысла.

Следует отметить также существенные различия в интервалах температур, по которым нами были вычислены значения $\lg A$ и E . Естественно, что данные, относящиеся к более широкому интервалу температур, приводят к более надежным значениям активационных параметров. Что касается конкретных оценок значения $\lg A$ для разных реакций, то наблюдаемую их вариацию следует считать, несомненно, значимой. В то же время трудно дать какую-то простую интерпретацию наблюдаемым изменениям величин $\lg A$ при варьировании строения распадающегося соединения.

Линейной зависимости между литературными значениями $\lg A$ и E не наблюдается. То же самое относится к параметрам активации, полученным в результате совместной обработки разных независимых данных в координатах уравнения (9).

Результаты статистической обработки данных в координатах уравнения (6) приведены в таблице 2. Обработывались данные, объединенные в серии по признаку единства разрывающейся связи, а также объединенная выборка, охватывающая всю совокупность имеющихся данных. Рассмотрим сначала результат, полученный для последнего случая (см. также рис. 1).

Всего обработкой было охвачено 365 независимых пар оценок $\lg k_{700^\circ K}$ и $\lg k_{800^\circ K}$. В ходе обработки по критерию Стюдента было исключено 15 точек, что практически не оказало влияния на численные значения постоянных a и α .

уравнения (6). Значение $\alpha = 0,877 \pm 0,002$ неотличимо от отношения T_1/T_2 даже на уровне риска, равном 0,01. Следовательно, вся совокупность данных описывается формально в качестве единой изоэнтропийной серии и мономолекулярная газопазная гомолитическая диссоциация характеризуется усредненным (эффективным) значением предэкспоненциального множителя - $\lg A_0 = 14,64 \pm 0,04^*$.

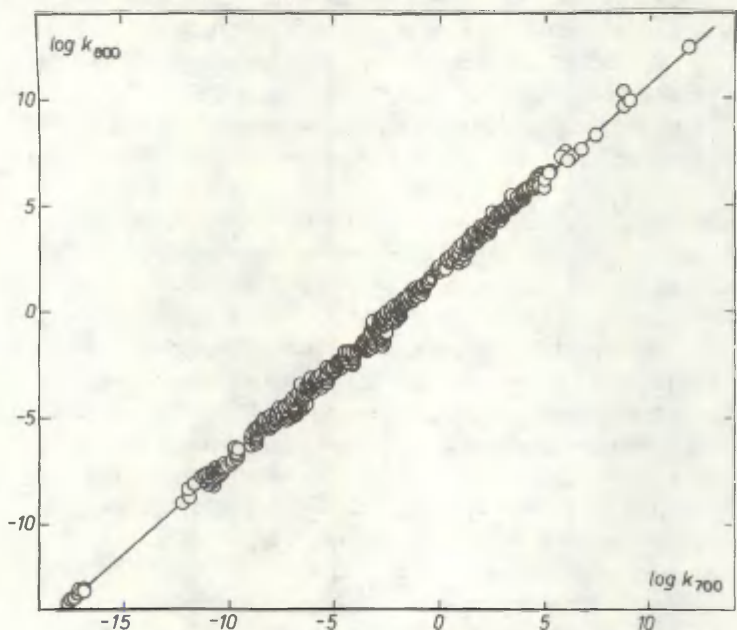


Рис. 1. Зависимость в координатах уравнения (6) с охватом данных для всех типов разрываемой связи.

Линейная зависимость в координатах уравнения (6) охватывает диапазоны изменения $\lg k_{T_1}$ и $\lg k_{T_2}$, достигающие почти 30 единиц в логарифмической шкале. В связи с этим даже относительно большие погрешности в значениях этих вели-

* Здесь и ниже указаны стандартные отклонения.

чин не могут заметно исказить результирующую зависимость.

В случае отдельных подсерий последнее уже нельзя утверждать с уверенностью, поскольку встречаются исключительно большие погрешности. Тем не менее из данных, приведенных в таблице 2, видно, что почти во всех случаях значения ΔE и отношения T_1/T_2 практически неотличимы, то есть отдельные подсерии также удовлетворяют критерию изэнтропийности.

Таким образом, имеются основания пренебрегать всеми, в общем весьма небольшими различиями в величинах ΔE и T_1/T_2 , и считать доказанным, что частные серии также отвечают условно формальной изэнтропийности.

Более сложным является вопрос, насколько реальным можно считать действительное сохранение указанного универсального значения $\lg A_0$. Результаты, полученные для малопредставительных частных серий, вряд ли могут проливать свет на эту проблему, вследствие все тех же экспериментальных погрешностей. Среди подсерий, для которых приведены данные в таблице 2, имеются лишь три достаточно представительных (более 30 точек) и характеризующихся высокой точностью соблюдения неотличимой от изэнтропийного варианта зависимости типа (6), соответствующих разрыву связи C-C, C-NO₂ в алифатических нитросоединениях и O-O в перекисях. Для первой и последней из этих серий частные эффективные значения $\lg A_0$ равные $15,03 \pm 0,30$ и $14,67 \pm 0,57$, неотличимы от универсального эффективного значения. Вторая же серия характеризуется значением $\lg A_0$, равным $15,99 \pm 0,13$, что уже отличимо от универсальной величины $14,64 \pm 0,04$.

Во всех остальных случаях значения $\lg A_0$, полученные для частных серий, вряд ли заслуживают доверия.

Результаты обработки в координатах уравнения (6) величин $\lg k_{T_1}$ и $\lg k_{T_2}$, вычисленных по данным таблицы 1, приведены в конце таблицы 2. Видно, что после исключения 5 точек из 53 для трех разных пар T_1 и T_2 значения ΔE не отличимы от T_1/T_2 и $\lg A_0$ мало отличается от значения 14.64 для всей совокупности литературных данных. После исключения 9 точек $\lg A_0$ становится полностью неотли-

чимой от этой усредненной величины.

Приведенные выше результаты говорят о том, что наблюдаемая вариация величин $\lg A$ не может быть описана в рамках изокINETической зависимости. Вряд ли справедливо также считать газофазный мономолекулярный гомолиз истинно изoэнтропийной реакционной серией. Из уравнения (6) следует, что случайные истинные отклонения Δ вносят в величину α вклад, равный величине $\Delta_{\text{ср}}(1-\alpha)$, где $\Delta_{\text{ср}}$ - среднеквадратичное значение Δ . Из величин $\alpha = 0,21$ для $T_1=700$ и $T_2=800^\circ\text{K}$, и $\alpha=0,7$ для $T_1=600$ и $T_2=1000^\circ\text{K}$ (см. таблицу 2) следуют значения $\Delta_{\text{ср}}$, равные 1,68 и 1,75, соответственно. Близость этих величин говорит в пользу того, что наблюдаемые коридоры ошибок для зависимостей в координатах $\lg k_{T_2}$ и $\lg k_{T_1}$ обусловлены скорее реальным непостоянством величин $\lg A$, чем чисто случайными погрешностями в экспериментальных значениях $\lg k$.

Принимая оценку $\Delta_{\text{ср}} \approx 1,7$ можно заключить, что 2/3 из всех значений $\lg A$ располагается в промежутке от 13,0 до 16,5, а 95% - в промежутке от 11,2 до 18. В общем это соответствует тому, что наблюдается для всей совокупности приведенных в литературе данных.

Таким образом, результаты статистической обработки подтверждают, что основное влияние эффектов строения на величины $\lg k$ для газофазного гомолиза осуществляется в результате соответствующих изменений в величинах E , в то же время как изменения $\lg A$ вносят существенно меньший вклад.

Можно оценить также верхнюю границу стандартной погрешности SMX , вносимой использованием универсального эффективного среднего значения $\lg A_0$ вместо истинных индивидуальных значений для каждой рассматриваемой реакции:

$$SMX = 2,3 RT \Delta_{\text{ср}} \cdot 10^{-3} \text{ ккал/моль}$$

Согласно этой формуле для 750°K получается значение ~ 6 ккал/моль. Сказанное означает, что наблюдаемая степень адекватности описания при использовании вычислительной схе-

мы, основанной на пренебрежении реальным непостоянством величины $\lg A$, может быть практически целиком лимитирована лишь одним этим обстоятельством. Если стандартное отклонение для описания данных в рамках такой вычислительной схемы существенно ниже, чем приведенная оценка SMX , то это может трактоваться как признак существенно меньшей вариабельности $\lg A$, чем это было оценено выше, исходя из значения s для линейной регрессии в координатах уравнения (6). Поскольку при оценке величины SMX экспериментальные погрешности в величинах $\lg k$ считались пренебрежительно малыми, то можно ожидать именно такого результата.

Особо следует обсудить данные для реакций распада замещенных нитробензолов с отрывом радикала $\cdot NO_2$. В работе⁹ приведены данные, из которых следует изокINETическая зависимость с $\beta \approx 837^\circ K$. Позже опубликованы¹⁰ новые данные, имеющие мало общего с приведенными в работе⁹. Из последних также следует соблюдение линейности в координатах уравнения (6), причем значение $\beta = 0,838 \pm 0,014$ значительно отличается от $T_1/T_2 = 0,911$ (см. Таблицу 2). Указанное значение приводит к величине изокINETической температуры $\beta = 1525^\circ K$. Такого же порядка величина следует из приближенной линейности между значениями E и $\lg A$, приведенными в работе¹⁰. Значение $\lg A_0 = 7,24 \pm 0,17$ не представляет в данном случае универсальную для всех соединений обсуждаемой серии величину логарифма предэкспонента.

Этот пример линейной зависимости между E и $\lg A$ соответствует серии реакций, для которой можно четко указать на варьируемый фактор — заместителя в ароматическом ядре. Однако, тем не менее нет полной уверенности в объективности полученного результата, поскольку остается проблема неопределенности констант скоростей. В случае незамещенного нитробензола возможно сопоставление данных из разных независимых источников. В работе¹⁰ использованы значения $\lg A = 17,3 \pm \pm 0,3$ и $E = 69,7 \pm 1,4$ ккал/моль, что соответствует $\lg k_{688^\circ K} = -4,84$. Кроме того опубликованы⁹ значения $\lg A = 12,65$ и $E = 53,40$ ккал/моль ($\lg k_{688^\circ K} = -4,32$). В

недавней работе^{II} сообщены значения $\lg A = 15,7 \pm 1,3$ и $E = 67,3 \pm 4,4$ ккал/моль ($\lg k_{688^\circ K} = -5,68$).

Сам факт наличия линейной зависимости в координатах уравнения (6) еще не может служить доказательством надежности использованных значений $\lg k$, что наглядно иллюстрируется на примере работы⁹.

Исходя из сказанного, данные из работы¹⁰ требуют еще дополнительного анализа прежде, чем на их основе может быть вынесено окончательное суждение о характере реакционной серии распада замещенных нитробензолов.

Полученные в этой работе результаты не исключают возможности соблюдения изокINETической зависимости в рамках других частных серий. В этой связи не лишне отметить, что для обсужденной реакции распада нитросоединений вывод о несовпадении величин \mathcal{A} и T_1/T_2 следует из данных, соответствующих изменению величины $\lg A$ в относительно узких пределах от 16,7 до 17,5 (лишь для одного соединения $\lg A = 16,0$).

Таблица I

(9)

Результаты обработки данных в координатах уравнения Арренкуса для реакций, представленных параллельными литературными данными

ΔT - общий интервал температур $^{\circ}\text{K}$

\bar{z} - стандартное отклонение, ккал/моль

n - общее число точек

Если для очередной реакции приведена вторая строка, то она соответствует результату после исключения, по критерию Стодента, значимо отклоняющихся точек на уровне значимости 0,95.

№	Реакция	ΔT	$\lg A$ сек ⁻¹	E ккал/моль	z	n	Диапазон литературных значений			
							$\lg A$	E	ккал/моль	
I	2	3	4	5	6	7	8	9		
1.	$\text{CH}_3 - \text{H}$	995 - 1808	14,3 \pm 0,5	99,3 \pm 3,0	0,37	15	14,1-16,5	101,0-107,6		
2.	$4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-H}$	795 - 1373	14,7 \pm 0,2	80,5 \pm 1,1	0,11	9	13,7-14,4	76,0-79,5		
		"	14,6 \pm 0,2	80,3 \pm 0,8	0,09	8	"	"		
3.	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	748 - 1418	15,1 \pm 0,6	82,8 \pm 2,5	0,42	27	14,5-17,5	79,3-91,7		
		748 - 1057	17,4 \pm 0,3	91,7 \pm 1,2	0,12	21	"	"		
4.	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_3$	300 - 863	17,9 \pm 0,5	80,1 \pm 1,3	0,73	12	17,8-18,9	80,0-83,1		
5.	$(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_3$	713 - 1240	17,4 \pm 0,2	83,4 \pm 0,8	0,13	21	16,1-18,1	77,8-85,6		
6.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-CH}_3$	689 - 1046	12,5 \pm 1,4	60,4 \pm 5,7	0,65	12	12,7-16,3	59,1-71,5		
		"	12,4 \pm 0,5	58,5 \pm 1,9	0,21	9	"	"		

I	2	3	4	5	6	7	8	9
7.	$C_6H_5CH_2 - CH_3$	823-1010	14,5±0,9	69,1±3,6	0,16	9	13,0-14,7	63,2-70,1
8.	$4-CH_3-C_6H_4-CH_3$	795-1373	14,4±1,2	79,0±5,3	0,55	9	12,3-14,7	67,0-81,8
9.	$CH_3CO - C_6H_5$	600-1101	12,5±1,0	60,2±4,5	0,72	12	14,1-15,4	68,0-72,0
10.	$C_2H_5 - I$	660-800	12,7±1,0	46,8±3,4	0,20	9	11,9-14,3	45,0-51,6
	"	"	14,1±0,8	51,2±2,5	0,13	7	"	"
11.	$NH_2 - NH_2$	933-1600	15,3±0,8	68,8±4,4	0,62	15	11,7-13,0	48,0-60,0
	"	"	15,6±0,5	72,1±2,7	0,37	12	"	"
12.	$C_6H_5CH_2 - NH_2$	829-1250	12,9±0,4	59,7±1,7	0,13	9	12,8-15,2	59,0-71,9
	"	"	13,0±0,2	60,0±0,8	0,06	8	"	"
13.	$CH_3 - NO_2$	588-1500	15,5±0,8	56,2±2,4	0,63	21	11,4-16,3	42,8-58,5
14.	$CH_3N=N - CH_3$	463-1300	16,0±0,5	51,5±1,6	0,52	21	14,0-17,0	46,0-58,0
	"	502-1300	17,2±0,1	54,7±0,3	0,69	11	14,5-17,0	49,6-58,0
15.	$CF_3N=N - CF_3$	572-760	15,2±0,3	53,1±0,9	0,08	12	14,0-16,2	48,5-55,2
16.	$CH_3O - NO$	463-1000	13,9±0,1	37,5±0,2	0,07	9	12,9-13,3	34,0-36,4
17.	$C_2H_5O - NO$	435-513	17,3±1,2	44,8±2,6	0,18	11	13,2-14,1	34,7-37,7
18.	$C_2H_7O - NO$	443-503	16,4±0,8	41,8±1,9	0,10	9	13,2-14,4	34,7-37,6
19.	$C_2H_5O - NO_2$	370-800	22,1±4,6	50,4±10,0	2,54	12	14,7-20,7	38,0-41,2
	"	434-488	11,6±1,9	31,4±4,0	0,21	9	14,7-16,8	"
20.	$C_2H_5O - OC_2H_5$	403-518	11,1±2,3	26,8±4,6	0,69	15	12,0-16,1	29,9-37,3
	"	407-518	13,4±0,4	32,1±0,8	0,69	9	12,7-16,1	30,4-37,3

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9
21.	$(CH_3)_3CO-OC(CH_3)_3$	363-623	15,6 \pm 0,3	37,4 \pm 0,5	0,19	36	13,3-15,6	34,0-39,1
22.	CH_3Hg-CH_3	"	15,8 \pm 0,1	37,6 \pm 0,2	0,08	36	15,6-16,6	37,4-39,1
23.	$C_2H_5Hg-C_2H_5$	563-881	13,5 \pm 0,8	51,1 \pm 2,7	0,51	21	13,1-15,7	50,1-58,0
24.	CH_3Cd-CH_3	567-881	11,4 \pm 0,3	43,7 \pm 0,9	0,14	14	13,1-15,0	"
25.	N_2-O	590-690	23,2 \pm 12,2	71,9 \pm 35,2	1,88	9	13,0 \pm 15,4	42,5-49,5
26.	$C_6H_5CH_2-C_2H_5$	742-844	10,6 \pm 2,4	40,0 \pm 8,6	0,29	9	11,9-13,4	45,8-48,8
27.	$CH_2=CHCH_2-CH_2CH=CH_2$	1400-2500	10,0 \pm 0,5	54,7 \pm 4,1	0,39	21	8,9-11,4	48,2-59,5
28.	CF_3-OF_3	1500-2200	9,2 \pm 0,1	49,7 \pm 1,1	0,08	13	8,9-10,1	48,2-55,0
29.	$C_6H_5CH_2-C_2H_5$	860-1036	14,0 \pm 0,8	64,5 \pm 3,5	0,13	6	12,5-14,9	57,5-68,6
30.	CF_3-OF_3	866-1070	26,7 \pm 4,5	109,7 \pm 20,0	0,78	6	13,3-13,4	45,6-56,0
31.	$C_6H_5CH_2-NHCH_3$	1325-1873	19,9 \pm 0,9	108,5 \pm 6,7	0,25	6	17,6-18,2	94,4
32.	Cl_3C-NO_2	863-1008	14,1 \pm 2,3	64,5 \pm 9,6	0,30	6	14,47-14,5	65,0-67,2
33.	$C_6H_5CH_2-NO_2$	351-680	14,8 \pm 0,1	18,8 \pm 0,2	0,06	6	15,0-15,4	19,4-19,8
34.	$(CH_3)_2CHN=CH(CH_3)_2$	819-1187	13,3 \pm 0,4	59,5 \pm 1,6	0,11	6	12,9-15,1	57,7-68,7
35.	$(CH_3)_3CN-N-C(CH_3)_3$	411-443	15,4 \pm 1,7	37,3 \pm 3,3	0,12	6	15,3-15,7	37,4-37,7
36.	$(CH_3)_2CHO-NO$	359-596	17,3 \pm 0,2	40,3 \pm 0,4	0,08	6	16,3-17,6	38,6-40,9
37.	C_4H_9-NO	503-673	13,6 \pm 0,03	40,7 \pm 0,1	0,005	6	13,68-13,76	40,75-40,9
38.	$(CH_3)_3CN-N-C(CH_3)_3$	453-559	20,9 \pm 1,7	52,3 \pm 3,8	0,28	6	16,3-17,1	42,8-43,0
39.	$(CH_3)_2CHO-NO$	443-500	13,9 \pm 0,2	36,6 \pm 0,4	0,02	6	14,1-14,4	37,0-37,6
40.	C_4H_9-NO	475-512	17,9 \pm 4,9	43,3 \pm 11,1	0,27	6	13,6-14,5	36,2-37,0
41.		475-500	23,9 \pm 4,0	55,7 \pm 9,1	0,18	5	"	"

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9
38.	$\text{CH}_3^0 - \text{OCH}_3$	393-453	12,3 \pm 1,6	30,0 \pm 3,1	0,18	6	15,2-15,6	35,3-36,9
39.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	373-458	15,8 \pm 0,3	38,0 \pm 0,5	0,04	6	15,1-15,4	36,8-37,1
40.	$\text{CH}_3^0 - \text{CH}_3$	750-936	11,0 \pm 3,2	59,1 \pm 1,9	0,55	6	15,0-17,5	76,0-81,0
41.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}-\text{C}_2\text{H}_5$	506-548	10,6 \pm 4,1	32,8 \pm 9,8	0,29	6	12,1-12,6	36,9-37,0
42.	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	770-1020	25,6 \pm 1,5	111,9 \pm 6,0	0,40	9	12,2-17,2	49,5-60,5
43.	$(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	398-539	15,9 \pm 1,5	39,5 \pm 3,0	0,43	9	11,4-14,4	31,9-36,1
44.	$\text{Pb} - \text{NO}_2$	363-403	15,3 \pm 0,7	33,1 \pm 1,2	0,06	6	15,0-15,4	31,8-32,3

Таблица 2

Результаты обработки данных в координатах уравнения (5)

n - число точек, r - коэффициент корреляции, s - стандартная погрешность, ккал/моль
 Исключение точек осуществлялось по критерию Стюдента на уровне значимости 0,99

Разрыва- ющаяся связь	T_1		T_2		T_1/T_2		α		a		n		r		s		$Ig A_0$	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
C - H		1057	1212	0,872	0,869±0,025	1,744±0,095	20	0,9923	0,22	13,64±0,74								
					0,838±0,012	1,584±0,048	19	0,9981	0,10	12,39±0,38								
C - C		900	1025	0,878	0,857±0,013	1,832±0,036	80	0,9900	0,21	15,03±0,30								
C - Cl		808	890	0,908	0,935±0,033	1,656±0,115	5	0,9983	0,15	17,97±1,25								
O - Br		879	967	0,891	0,883±0,004	1,435±0,006	15	0,9999	0,02	13,12±0,06								
C - I		732	851	0,860	0,883±0,031	1,983±0,047	8	0,9961	0,10	14,18±0,34								
H - N		781	1037	0,753	0,805±0,010	3,198±0,005	10	0,9993	0,16	12,95±0,022								
C - N		708	820	0,857	0,895±0,015	2,066±0,038	9	0,9990	0,15	14,48±0,27								
C - NO ₂ (алиф.) ²		533	609	0,875	0,895±0,007	1,995±0,019	40	0,9987	0,14	15,99±0,15								
					0,890±0,006	1,995±0,016	39	0,9991	0,12	15,99±0,13								
C - NO ₂ (аром.) ²		688	755	0,911	0,838±0,014	1,171±0,069	15	0,9982	0,02	7,24±0,17								
		561	659	0,851	0,864±0,022	2,364±0,076	23	0,9927	0,19	15,90±0,51								

* По данным работы¹⁰, Не учтена реакция распада 4-нитроанилина, представленная точкой, далеко отстоящей от совокупности точек для остальных реакций из данной серии.

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0 - 0	422	493	0,056	0,859 \pm 0,025	2,15 \pm 0,092	33	0,9870	0,20	14,99 \pm 0,64
0 - NC	494	536	0,822	0,842 \pm 0,022	2,11 \pm 0,081	32	0,9893	0,18	14,67 \pm 0,57
0 - NO ₂	435	528	0,824	1,015 \pm 0,034	1,297 \pm 0,082	14	0,9930	0,04	16,55 \pm 1,06
				0,976 \pm 0,030	3,353 \pm 0,093	6	0,9882	0,17	19,04 \pm 0,53
C - O	772	884	0,873	0,904 \pm 0,081	3,047 \pm 0,332	5	0,9881	0,17	17,30 \pm 1,89
C - S	773	886	0,873	0,874 \pm 0,036	1,928 \pm 0,19	7	0,9957	0,17	15,22 \pm 1,50
C - Hg	673	768	0,876	0,889 \pm 0,012	1,820 \pm 0,025	9	0,9993	0,07	14,28 \pm 0,20
				0,863 \pm 0,020	1,631 \pm 0,058	14	0,9967	0,17	13,19 \pm 0,48
Объединенная выборка	700	800	0,875	0,860 \pm 0,002	1,815 \pm 0,005	365	0,9986	0,25	14,62 \pm 0,05
				0,877 \pm 0,002	1,830 \pm 0,005	350	0,9991	0,21	14,62 \pm 0,044
Данные из таблицы I	700	800	0,875	0,894 \pm 0,008	1,93 \pm 0,02	53	0,9975	0,44	15,42 \pm 0,16
				0,885 \pm 0,002	1,81 \pm 0,02	48	0,9984	0,29	14,43 \pm 0,16
				0,881 \pm 0,005	1,84 \pm 0,01	42	0,9991	0,22	14,72 \pm 0,68
	637	961	0,663	0,703 \pm 0,022	5,24 \pm 0,08	53	0,9753	1,19	15,54 \pm 0,24
				0,663 \pm 0,017	4,80 \pm 0,07	48	0,9842	0,78	14,24 \pm 0,21
				0,668 \pm 0,014	4,94 \pm 0,05	42	0,9910	0,59	14,65 \pm 0,15
	600	1000	0,600	0,640 \pm 0,025	6,24 \pm 0,12	53	0,9624	1,42	15,60 \pm 0,30
				0,597 \pm 0,019	5,69 \pm 0,10	48	0,9759	0,93	14,23 \pm 0,25
				0,604 \pm 0,016	5,86 \pm 0,08	42	0,9862	0,70	14,65 \pm 0,20

Литература.

- I. Tsang W., Int. J.Chem.Kinet. 1, 245(1969).
2. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л-д, 1977.
3. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газозофазных реакций. "Наука", М., 1975.
4. Frey H.M., Walsh R., Chem. Revs., 69, 103(1969).
5. Бенсон С. Термохимическая кинетика. "Мир", М., 1971, стр. 95-139.
6. Назин Г.М. Успехи химии, 41, 1537 (1972).
7. Назин Г.М., Манелис Г.Б. Изв. АН СССР, сер.хим., 811 (1972).
8. Веденеев В.И., Кибкало А.А. Константы скорости газозофазных мономолекулярных реакций. "Наука", М., 1972.
9. Максимов Ю.Я. Ж.физ. хим. 46, 1726(1972).
10. Матвеев В.Г., Дубихин В.В., Назин Г.М. Изв. АН СССР, сер.хим., 783(1978).
11. Максимов Ю.Я., Сорочкин С.Б., Титов С.В. Тр.Моск.хим.-технол.ин-та им. Д.И.Менделеева, № 112, 26(1980).

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Б.Л. Воробьев, А.Я. Смородинский Исследование влияния специфической сольватации на кинетику реакций α -окисей олефинов с гало- идными анионами. I. Взаимодействие фенилглици- дилового эфира с тетраэтиламмонием хлористым, бромистым и иодистым	3
Б.Л. Воробьев, А.Я. Смородинский Исследование влияния специфической сольватации на кинетику реакций α -окисей олефинов с гало- идными анионами. 2. Взаимодействие аллилглици- дилового эфира и эпихлоргидрида с тетраэтилам- монием хлористым, бромистым и иодистым	II
Э.А. Пономарева, Т.Л. Первишко, Г.Ф. Дворко. Изучение реакций S_N1 с помощью трифенилвердазилов. VI. Кинетика и ме- ханизм ионизации Ph_2CHBr в нитробензоле и ацетоне. Природа солевых эффектов при гетероли- зе бензгидрильных производных	18
Т.А. Николова, В.В. Синёв. Исследо- вание влияния структурных факторов на кинетику образования лейконитрилов триарилметанового ря- да в водном растворе	33
В.В. Космынин, В.А. Савёлова, Л.М. Литвиненко, М.Гертнер, О.В. Чернякова. Каталитическая активность эфиров N-ациламинокислот в реакции образования пептидной связи	39
В.М. Билобров, А.Б. Бникеев, А.Ф. Попов. Влияние среды на конформационное равновесие α -хлорацетофена	53

В.М. Нуммерт, М.В. Пийсалу. Исследование кинетики щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров <i>p</i> -толуолсульфокислоты. XII. Гидролиз тозилатов с электронейтральными заместителями в присутствии добавок NaCl и NaClO ₄ .	62
В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Т.О. Пюсса, А.А. Линнтам. Изучение кинетики гидролиза бензоатов. XV. Щелочной гидролиз <i>o</i> -ОН-фенилбензоата	76
А. Туулметс, М. Хырак, Т. Кыопере, Ю. Руотси. Кинетика реакции тетраэтоксисилана с этилмагнийхлоридом в этиловом эфире и в смесях эфира с толуолом	94
В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Количественная статистическая интерпретация кинетических данных по газофазному гомолизу. 2. Результаты обработки данных в координатах изокинетической зависимости	III

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа в занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках – русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10,5 вместо 10.5);
 - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
 - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).
7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".

8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin"; после 1975 года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том XIX. Вып. I (68). Декабрь 1982.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.
СССР, 202400. г.Тарту, ул.Пилкооли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм.
Подписано к печати 26.01.1983.

МВ 02911.

Формат 60х84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 7,91.

Учетно-издательских листов 6,34.

Печатных листов 8,5.

Тираж 400.

Заказ № 128.

Цена 95 коп.

Типография ТГУ, СССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялоона, 14.